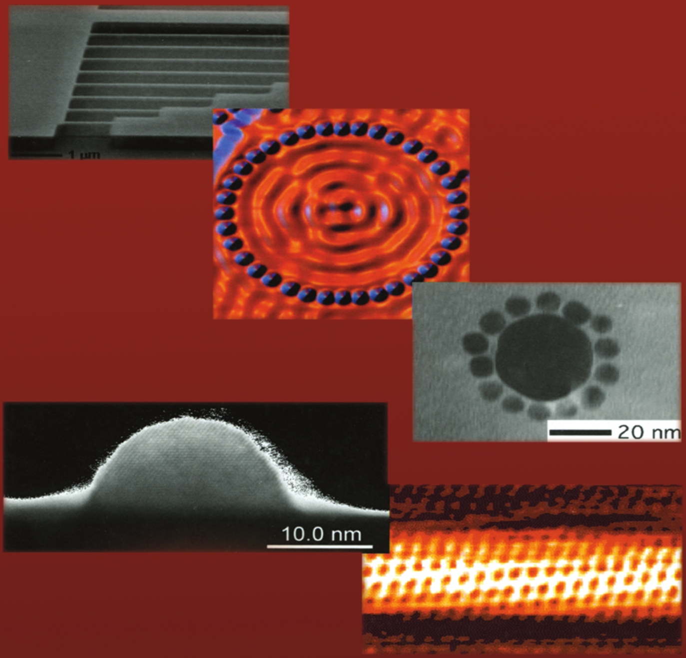
مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية
المنظمة العربية للترجمة

ماسيمليانو دي فنترا   ستيفان إيفوي   جيمس ر. هفلين

مدخل
إلى علم النانويات وتقانتها

ترجمة

د. محمد عبد الستار الشيخلي   د. حاتم النجدي
د. يمن الأتاسي   د. إبراهيم رشيدي



سلسلة كتب التقنيات الاستراتيجية والمتقدّمة

مع تحيات د. سلام حسين الهلالي

salamalhelali@yahoo.com

https://www.facebook.com/salam.alhelali

https://www.researchgate.net/profile/Salam_Alhelali?ev=hdr_xprf

07807137614

تمهيـــد
Preface

خلال السنوات الأخيرة، طوّر العديد من الجامعات والمعاهد محاضرات في التكنولوجيا النانوية Nanotechnology، استجابة للحاجة المتزايدة إلى المعرفة من قبل الطلاب، وإلى توفير مستوى معرفي لائق للجيل القادم من العلماء والمهندسين المهتمين بهذا المجال المتجدد. بُنِيَ هذا الكتاب على هذه الأهداف، من خلال مقرَّر عنوانه التكنولوجيا النانوية. وقد تم وضعه من قبلنا (ستيفان إيفوي وجيمس ر. هفلين جونيور) بعد أن قمنا بتدريسه في البداية في معهد التكنولوجيا في فرجينيا خلال ربيع 2001، وفي جامعة بنسلفانيا خلال خريف 2002. لقد صمّم هذا المقرّر لخدمة طيف واسع من متخصصين وطلاب متخرجين في الكيمياء، والفيزياء، والكهرباء، وهندسة الكمبيوتر، والهندسة الميكانيكية، والهندسة الكيميائية، وعلم المواد. وبالنظر إلى عدم توفر كتاب يغطي مساحة معقولة من متطلبات الموضوع، اخترنا ستين مقالاً من مجلات علمية لتوفير المادة الضرورية للقراءة. ولكن، وعلى الرغم من أن المقرر تم تقبلّه بشكل جيد، فإن العديد من الطلاب عبّروا عن صعوبات في فهم المادة اعتماداً على المجموعة الكبيرة من هذه المقالات. نتيجة لذلك وجدنا الحاجة إلى كتاب يغطي نفس الطيف الواسع من المواضيع، ولكنه موجّه، ومكتوب، ومنظم لجمهور الطلاب. تمّ تحضير **مدخل إلى علم النانويات وتقانتها** لتأمين هكذا مواضيع، وعبر مدخل موجه إلى باحثين غير متخرجين، وإلى طلاب أصبحوا في نهاية مراحلهم الجامعية. يمكن أيضاً أن يستخدم هذا الكتاب كمرجع قيِّم، ومصدر مكتبي، للباحثين الأكاديمين والصناعيين والحكوميين ذوي اهتمام أولي في هذا المجال.

يندرج هذا الكتاب في ثلاثة وعشرين فصلاً موزعين على سبعة أجزاء، تم

كتابة كل فصل بواسطة اختصاصيين لكلّ مجال. يتوقع من كل فصل أن يوفر نظرة شاملة، وليس مراجعة، لمجالٍ معين مع أمثلة مختارة تهدف أساساً إلى التعليم. وتم تشجيع الطلاب على التوسع في المواضيع المناقشة في الكتاب من خلال قراءة المراجع المتوفرة في نهاية كل فصل. وتم أيضاً كتابة الفصول بطريقة تتوافق مع الخلفية التعليمية المختلفة للمواد في العلوم والهندسة. كذلك، تم تفادي العبارات التقنية عسيرة الفهم مما سمح بإعطاء المواضيع بنية في غالبها وصفية أكثر من الغوص في تحاليل رياضية مفصلة.لذا يمكن، بناءً على خبرتنا، إعطاء المجموعة الكاملة من المواضيع الذي يحتويها هذا الكتاب خلال نصف سنة جامعية، من دون الغوص في العمق في أي موضوع. وإذا تطلب العامل الزمني القيام باختيار بين الأجزاء، فإننا نوصي بشدة بأن يتم تغطية أول جزءَين بشكل كامل، لأنهما يوفران أساساً يعتمد عليه في ما تبقى من المواد. في ما تعدى ذلك، يمكن حذف فصول بحد ذاتها وحتى أجزاء من دون أن يكون لذلك أي تأثير سلبي في فهم ما تبقى من مواد.

يحتوي الكتاب على مسائل/أسئلة يمكن استخدامها كواجبات منزلية. ويمكن إيجاد حلول لهذه المسائل على موقع في الشبكة (Website) محمي ـ بكلمة مرور.

في النهاية، لا يمكننا إنهاء هذا التمهيد من دون شكر الباحثين الآخرين الذي ساهموا في كتابة كل فصل. إنهم الجنود المجهولون لهذا الكتاب. حماستهم لهذا المشروع أثلج قلوبهم وألهمهم، خاصة أن كتابتهم موجهة إلى جمهور الطلاب، وهو أصعب بكثير من كتابة موجهة إلى اختصاصيين. نود أيضاً أن نتوجه بالشكر إلى دانيت نوب وغريغوري فرانكلين أوف كلوير في تشجيعنا على الانطلاق بهذا المشروع ورعايته لغاية اتمامه، وكذلك الأمر إلى كارول داي وجيل شراثدي لانتباههم الممتاز للتفاصيل، كذلك إلى العديد من الطلاب بمساهمات مهمة. نود أن نشكر سيفودين رايان، ومارتن ديملنغ، وبيل بارنهارت لمساعدتهم في تطوير المقرر الأصلي في معهد فرجينيا للتكنولوجيا، ومايك زفولال لمساهمته في طباعة بعض الفصول.

ماسيمليانو دي فنترا
Massimiliano DiVentra
سان دييغو، كاليفورنيا

ستيفان إيفوي
Stephane Evoy
فيلادلفيا، بنسلفانيا

جيمس ر. هفلين
James R. Heflin
بلاكسبيرغ، فرجينيا

المقدمــة

Introduction

إن تقانة وعلم مقياس النانو (Nanoscale) هو مجال يتقاطع تقريباً مع أي من مجالات العلوم والهندسة. مع التقدم السريع في بعض المجالات كالإلكترونيات الجزيئية (Molecular electronics)، والمحركات الحيوية الجزيئية (Biomolecular motors) التركيبية، والتجميع الذاتي المبني على الحمض الريبي النووي منقوص الأكسجين (DNA)، والتعاطي مع الذرات أفرادياً بواسطة المجاهر الماسحة النفقية (STM)، أصبحت التقانة النانوية (Nanotechnology) موضع تركيز أساسي لمجموعة نامية من العلماء والمهندسين، وكذلك مثار اهتمام ومخيلة الرأي العام.

في البداية، عُرّف هذا المجال من خلال وحدة الطول، النانومتر ($1\ nm = 10^{-9} m$)، حيث يتوجه اليها التحكم النهائي بشكل ووظيفة المادة. في الحقيقة، طالما أن أنواع الذرات وخصائصها الأساسية محدّدة بقوانين فيزياء الكم، فإن أصغر مقياس يمكننا من خلاله ممارسة حريتنا في تطبيق إبداعاتنا هي في دمج أعداد وأنواع من الذرات واستخدامها في توليف أشكال جديدة من المادة. وهذا هو ميدان عمل التقانة النانوية: في بناء مواد وأجهزة مع تحكم ينزل إلى مستوى الذرات والجزيئات الأفرادية. وتنتهي هكذا قدرات بخصائص ومهارات أعلى بكثير من التقانة المتعارف عليها، وفي بعض الأحيان، تسمح بالولوج إلى ظواهر حديثة بالكامل متيسرة فقط عند هكذا مقاييس.

لقد تحقق النمو السريع لهذا المجال في العقدين الماضيين نتيجة التقدم المتلاحق في صناعة وتعيين الصفات المميزة للبنى التي تزداد في صغرها. يوفر الجزء I نظرة شاملة للممكن في هذه التقانة. هذا وقد شهد الجانب الصناعي

ظهور نمطين فكريين (Paradigms)(*)، أطلق عليهما الشروع من «قمة إلى أسفل» (Top-Down) ومن «قاع إلى أعلى» (Bottom-Up). تبدأ طريقة «قمة إلى أسفل» بالأجسام المتجانسة الكبيرة وتزال منها مكونات حيثما تدعى الحاجة إلى تكوين بنى من مقاييس أصغر، وبطريقة مماثلة لعمل النحات في نحت وجهٍ من كتلة كبيرة من الرخام. ولقد لخصت هذه الطريقة بتقنيات الليثوغرافيا(**)، الركن الأساسي للصناعة الميكروإلكترونية.

من جهة أخرى، فإن مبدأ «قاع إلى أعلى» يتطلب وضع المكونات الأصغر (كالذرات والجزيئات الإفرادية) مع بعضها البعض لتكوين نظام أكبر وأكثر تعقيداً وذلك بتقوية فعاليات (Leveraging) العمليات الكيميائية والفيزيائية والحيوية التي تحصل طبيعياً. كما أن التقدم في الجانب الصناعي تم تدعيمه بقابليات أيضاً مهمة في تخيل وتعيين الصفات المميزة لملامح المقياس النانومتري.

ولقد وفر التقدم في ثمانينيات القرن الماضي في مجال تقانة المجس الماسح (Scanned-probe) كالماسح النفقي (Scanning tunneling) ومجهرية القوة الذرية (Atomic force microscopy) الاستبانة الذرية الحرجة لهكذا تطورات. بالإضافة

(*) يمكن ترجمة مصطلح باراديغم (Paradigm) بأنه (النمط الفكري، المثال) أو النمط الإدراكي، وقد ظهرت هذه الكلمة منذ أواخر الستينيات من القرن العشرين في اللغة الإنجليزية بمفهوم جديد ليشير إلى أي نمط تفكير ضمن أي تخصص علمي أو موضوع متصل بنظرية المعرفة أو الإبستيمولوجيا. وقد كانت الكلمة في أول الأمر قاصرة على قواعد اللغة، حيث كان تعريف قاموس ميريام ويبستر للكلمة من ناحية الاستخدام المتخصص لها في قواعد اللغة أو الكتابة الإنشائية كتشبيه أو حكاية. وفي علوم اللغة أيضاً استخدم فرديناند دو سوسور Ferdinand de Saussure كلمة باراديغم لتشير إلى طائفة من العناصر ذات الجوانب المتشابهة.

أعطى الفيلسوف توماس كون لهذه الكلمة معناها المعاصر عندما استخدمها للإشارة إلى مجموعة الممارسات التي تحدد أي تخصص علمي خلال فترة معينة من الوقت، وقد كان كون نفسه يفضل مصطلحات مثل العلم المعتاد أو النظرية العلمية بالشكل المتعارف عليه، حيث لديها معان فلسفية أكثر تحديداً (في اللغة الإنجليزية)، ولكن في كتابه (بنية الثورات العلمية) قام كون بتعريف النمط الفكري ـ الباراديغم على أنه: الموضوع الذي يمكن مراقبته ونقده. الأسئلة التي من المفترض طرحها واستكشافها من أجل الحصول على إجابات فيما يتعلق بالموضوع. كيف يمكن تحديد هيكل وبنية هذه الأسئلة. كيف يمكن تفسير نتائج التحريات العلمية. أو بديلاً من ذلك، يعرّف قاموس أكسفورد كلمة باراديغم على إنها: (طابع أو نمط أو مثال) وهكذا فإن المكون الإضافي في تعريف كون لمفهوم الباراديغم هو: كيف يمكن القيام بالتجربة وما هي الأدوات المتاحة للقيام بالتجربة. وهكذا فإنه في إطار العلم المعتاد، يكون النمط الفكري هو مجموعة التجارب المتعارف عليها التي من المفترض أن يتم احتذاء حذوها. ويمثل النمط الفكري السائد طريقة أكثر تحديداً في رؤية الواقع أو حدود ما يمكن تقبله من أبحاث في المستقبل، وذلك أكثر من مجرد المنهج العلمي العام (المترجم).

(**) الليثوغرافيا هي عملية الطباعة، حيث الصورة يتم طباعتها أو نقشها على سطح مستوٍ، على ورقة من الزنك أو الألمنيوم أو حجر، وتعالج بغية الاحتفاظ بالحبر في حين يتم التعامل مع المناطق حيث لا مكان للصورة لصد الحبر (المترجم).

إلى ذلك، سمحت هذه التقنيات الميكروسكوبية بتعديل للسطوح في مستوى المقياس النانوي، وبالتالي دعَّمت مجموعتها الخاصة من الطرق أو الأساليب في صناعة الأجسام الدقيقة.

بالإضافة إلى التقانة أعلاه، أدت أيضاً التقانة النانوية إلى ظهور مجموعات جديدة بالكامل من المواد كالفولّيرينات (Fullerenes)، والنانويات المركبة (Nanocomposites) والنقاط الكمومية (Quantum dots)(*)، التي تمثل القوالب البنائية Building blocks لبنى وأجهزة جديدة بالكامل. أما الجزء II من الكتاب فيوفر نظرة شاملة لهكذا مواد ولخصائصها الفريدة، كقابلية الكربون في تشكيل فولّيرينات مختلفة، من ضمنها الأسطوانات ذات النسب الباعية (Aspect ratios(**)) العالية المعروفة بالأنابيب النانوية (Nanotubes)، والنانويات المركبة، وهي بنى مصنَّعة من مواد مختلفة تعرض خصائص محسنة مقارنةً بمركباتها الإفرادية، والنقاط الكمومية، وهي بنى تحصر حاملات الشحنات في جميع الأبعاد الفضائية كخصائصها الإلكترونية والبصرية التي تتغيّر بشكل افرادي.

فيما يركز علم النانو على المظاهر الأساسية للصناعة بالمقياس النانوي، وتوصيف المميزات والتجميع، فإن الهدف الأبعد للتقانة النانوية هو في تطوير مواد وأجهزة يمكنها تخطي أداء التكنولجيات الحالية، وحتى تكوين أشياء جديدة مع أداء عملي حديث كلياً.

تركز الأجزاء من III إلى VII من الكتاب على تطبيقات المواد والأدوات نانوية المقياس في خمسة مجالات عامة: الإلكترونيات، والمغنطيسية، والميكانيك، والإلكترونيات البصرية، وعلم الأحياء.

ويركز الجزء III على الالكترونيات نانوية المقياس يسبقها نظرة شاملة على التقانة الميكروإلكترونية (Microelectronic) الحالية، التي ترسم مخطط التحدي المستمر نحو إنتاج أجهزة إلكترونية بأحجام تزداد صغراً. إن استخدام الجزيئات الإفرادية (كالأنابيب الكربونية النانوية أو المركبات العضوية الأخرى) كمكونات إلكترونية يعطي بدائل واعدة للأجهزة الإلكترونية الحالية. وقد تم أيضاً في هذا

(*) النقطة الكمومية هي جسيم من مادة صغيرة جداً لدرجة أن إضافة أو إزالة إلكترون إليها يغير من خصائصها بطريقة مفيدة. كل ذرة هي، بالطبع، نقطة كمومية، ولكن يمكن لمجموعات جزيئية متعددة أن يكون لها هذه الخاصية (المترجم).

(**) «a:b = r (aspect ratio)» هي نسبة طول المحور الأساسي a إلى طول المحور الثانوي b (المترجم).

الجزء التطرق إلى الخصائص الفيزيائية لهكذا أجهزة جزيئية، وقد لخصت إمكانية تكامل الاستراتيجيات أيضاً في هذا القسم. بالإضافة إلى ذلك جرى التطرق إلى الترانزستورات التي تعمل بإلكترونٍ واحدٍ، بالتزامن مع إمكانية تطبيقاتها في علم القياس، والإلكترونيات ـ المغنطيسية، وتقانة المعلومات.

في الجزء IV تم تأمين نظرة شاملة على التقدم الحالي للأنظمة المغنطيسية نانوية المقياس. يبدأ هذا الجزء بأساسيات الإلكترونيات الدوامة (Spintronics)، وتطبيقاتها في حساب الكمّ. ويكمل هذا الجزء مع نظرة شاملة لعلوم وتقانة النقل الإلكتروني المتعلق بالتدويم (Spinning)، وما يتعلق بتطوير المواد والأجهزة التي تبين تأثيرات المقاومة المغنطيسية المحسّنة. ينتهي هذا الجزء بنظرة شاملة تقانية على تطبيقات هذه التقانة الحديثة في سوق معين للتخزين المغنطيسي.

ينتقل الجزء V إلى تطبيقات التقانة النانوية في أنظمة كهروميكانيكية ميكروية ونانوية، والتي يشار إليها كذلك كأنظمة متكاملة، إلا أن تطور وتكامل الميكرو والنانوآلي (Nanomachined) للبنى الميكانيكية فتح آفاقاً جديدةً للتطور في الإلكترونيات المكروية، وذلك بالسماح لأنظمة رقاقة ـ فريدة كاملة بإمكانها التحسس، والحساب، والتواصل. ثم مع متابعة في مراجعة للأنظمة التكاملية، يوفر هذا الجزء نظرة شاملة للميكرو والنانوآلي للبنى الميكانيكية، من ضمنها ما يتوقع تكاملها في أنظمة رقاقة فريدة كاملة. وينتهي الجزء V بموجز إجمالي للأجهزة الهجينة (Hybrid devices) التي ترفع من تقانة التركيب على صعيد المقياس النانومتري ولتطوير أجهزة التحسس للاستجابات المعيَّرة والمتحكم بها لمستحثات خارجية.

تم توصيف التطور لمواد وأجهزة فوتونية مستحدثة ومصمّمة بالمقياس النانومتري في الجزء VI. هنا، يسمح المقياس النانومتري في الهندسة بالعبور إلى ظواهر متعلقة بالقياس، التي يمكن أن تحسن الأداء الكامل للجهاز وتسمح بتعيير تصرفه. يبدأ الجزء بمراجعة الحجز الكمومي (Quantum confinement) لأنظمة أنصاف الموصلات اللاعضوية (Quantum Confined Inorganic Semiconductor Systems) وتطبيقاتها في الليزرات والكواشف الضوئية. في ما يخص الأجهزة الإلكترونية البصرية العضوية، فإن للتجميع ـ الذاتي (Self-assembly) دوراً مهماً في ازدياد كفاءة الصمامات الثنائية الضوئية (LED)، والاستجابة الكهروبصرية، واستقرار المواد البصرية اللاخطية.

سمح التقدم في الخلايا الشمسية العضوية باستخدام مركبات بوليمرية كأنصاف موصلات مع بنى نانوية كالفوليرينات، والأنابيب النانوية، والقضبان النانوية. عدا ذلك، فإن التقدم في البلورات الفوتونية سمح بظهور مواد جديدة مع مناطق ممنوعة لطاقات فوتونية، ودعَّم طرقاً جديدة في تصميم وتطوير أجهزة دليل موجة (Waveguide) حديثة وأجهزة إقران.

مع تغطية العلوم الفيزيائية والكيميائية والإحيائية، يختتم الجزء VII مع نظرة شاملة على هندسة الأنظمة الحيوية نانوية المقياس. يبدأ الجزء بمراجعة لأنظمة المحاكاة الحيوية (Biomimetic) وهي عبارة عن أفق تهدف إلى نسخ وظيفة البنى الطبيعية والأغشية في الحويصلات (Vesicles) والأجهزة المركبة. مع البقاء ضمن كادر عمل المحاكاة الحيوية، يستمر الجزء مع مراجعة المحركات الجزيئية الحيوية، ومع التركيز على فهم الظواهر التي تحصل طبيعياً ونسخها في بنى اصطناعية. ينتهي الجزء VII بمراجعة لتقانة الأجهزة المائعية النانوية، التي تتطلب معرفة بالحركة المائعية في الأنظمة الطبيعية النانوية المقياس، وكذلك لتطوير بنى وأجهزة مستحدثة لتصفية وتحليل وفصل الأنظمة الجزيئية وحياتية الصلة.

نما مجال التقانة النانوية بسرعة مستعيناً بأفكار مستحدثة توالت بخطوات متسارعة. وهنالك جزء من التقانة المذكورة في هذا الكتاب ظهرت في السوق، ومن المؤكد سيتبعها المزيد. وعلى الرغم من حداثته، فإن علم وتقانة المقياس النانوي هو أفق موسوم بالأهمية، والإبداع، وبخيال جيل جديد من العلماء متعددي الاختصاصات الذين يرغبون بشدة في أخذ الموضوع إلى منتهاه.

المحتويـــات

تقديـــم 23

I. **الصناعة بالمقياس النانوي وتوصيف مميزاتها** 25

الفصل الأول: الليثوغرافيا النانوية .... ل. ر. هاريوت و ر. هول 27

1.1 مقدمة 27

2.1 تقانات قص المقطع: المواد الممانعة والأقنعة 31

3.1 تقنيات الليثوغرافيا النانوية المبنية على الفوتون 38

4.1 ليثوغرافيا الحزمة الإلكترونية 52

5.1 ليثوغرافيا حزمة الأيونات المركزة 59

6.1 ظهور الليثوغرافيات النانوية 70

7.1 موجز 76

أسئلة 77

المراجع 78

الفصل الثاني: التجميع الذاتي والتنظيم الذاتي .... روي شنهار، 81
تايلر ب. نورستين، وفنسنت م. روتيلو

1.2 مزايا التجميع الذاتي 81

2.2 التفاعلات بين الجزيئات والتعرف الجزيئي 83

3.2 التجميع الذاتي أحادي الطبقة 86

4.2 التجميع الذاتي بالكهرباء الساكنة 103

5.2 التنظيم الذاتي في كتل البوليمرات الإسهامية 116

6.2 موجز 128

مسائل 128

المراجع 129

الفصل الثالث : مجاهر المجس الماسح .... ك ـ دبليو نغ 135

1.3 مقدمة 135

2.3 المبادىء الأساسية لمجهر المجس الماسح 138

3.3 المجهر النفقي الماسح (STM) 149

4.3 مجاهر مجس ماسح أخرى 161

5.3 مجهر المسح الضوئي للمجال القريب (NSOM) 169

6.3 موجز 174

مسائل 174

المراجع 175

II. **المواد والبنى النانوية** 177

الفصل الرابع : هندسة الكربون على المقياس النانوي .... فنسنت كريسبي 179

1.4 الترابط 179

2.4 الأبعادية 183

3.4 الطوبولوجيا 184

4.4 التقوس 188

5.4 الطاقويات 188

6.4 الحركيات 191

7.4 حلقات أخرى 195

8.4 الأسطح 196

9.4 الثقوب ($G \neq 0$) 197

10.4 الاستنتاجات 199

مسائل 199

المراجع 200

الفصل الخامس : الفوليرينات ...... هاري س. دورن و جيمس س. دوشامب 203
1.5 عائلات الفوليرينات : من C_{60} إلى الـ تي ان تي TNT 203
2.5 التفاعلية 217
3.5 التطبيقات الممكنة 221
4.5 لمزيد من المطالعة 224
مسائل 225
المراجع 226

الفصل السادس : أنابيب الكربون النانوية ....بريان دبليو سميث وديفيد إي لوزّي 227
1.6 التاريخ 228
2.6 البنية الجزيئية وفوق الجزيئية 229
3.6 الخصائص الجوهرية للأنابيب النانوية أحادية الجدار الفردية 234
4.6 تركيب وتوصيف مميزات أنابيب الكربون النانوية 251
5.6 التعديل 273
6.6 تطبيقات الأنابيب النانوية 283
7.6 الاستنتاجات 296
أسئلة 296
المراجع 297

الفصل السابع : النقاط الكمومية ... أ. ب. دينيسون، لويزا ج. هوب ـ ويك، روبرت دبليو ميلنبرغ، و ل. ج. ترمينللو 301
1.7 مقدمة 301
2.7 الخلفية الميكانيكية للكم 301
3.7 الحجز الكمومي ـ النقطة الكمومية ثلاثية الأبعاد 303
4.7 تفاعلات أخرى 306
5.7 نمو البلورات النانوية الغروية 308
6.7 النمو التقيلي 313
7.7 تشكيل النقاط الكمومية بواسطة الزرع الأيوني 316

7.8 مطالعة إضافية 321
أسئلة 322
المراجع 322

الفصل الثامن : المركبات النانوية .... روبرت س. كامَّراتا 323
1.8 مقدمة 323
2.8 المركبات النانوية الطبقية 326
3.8 مركبات الخيوط والأسلاك النانوية 332
4.8 الجسيمات النانوية المركبة 334
5.8 الخلاصة 339
المراجع 339

III. **المقياس النانوي والإلكترونيات الجزيئية** 343

الفصل التاسع : التقدم في الإلكترونيات الميكروية من ترانزستورات المقاسات الميكروية إلى ترانزستورات المقاسات النانوية ...... جان فان دِر شبيغل 345
1.9 مقدمة 345
2.9 نظرة تاريخية إلى ترانزستورات وتقانة الإلكترونيات الميكروية 347
3.9 أسس أنصاف الموصلات 352
4.9 بنية وعمل الترانزستور MOS 362
5.9 تحجيم أبعاد الترانزستور 373
6.9 مفاعيل الأبعاد الصغيرة 376
7.9 ترانزستورات الـ MOSFET النانوية :
توسيع تقانة ترانزستورات CMOS الشائعة 380
8.9 ما بعد الـ CMOS المعهود 395
9.9 الخلاصة 400
مسائل 402
الملحق (أ) 405
الملحق (ب) 406
المراجع 406

الفصل العاشر : الإلكترونيات الجزيئية .... ميكائيل زفولاك وماسيميليانو دي فِنترا 409

1.10 أدوات وطرائق بناء وقياس الأجهزة الجزيئية 410

2.10 قياسات الموصلية 417

3.10 آليات نقل الشحنة والمفاعيل الناجمة عن التيار 428

4.10 استراتيجيات المكاملة 433

5.10 استنتاجات 435

6.10 مطالعة إضافية 435

مسائل 436

المراجع 437

الفصل الحادي عشر : إلكترونيات الإلكترونات المنفردة .... جيا غرايس لو 439

1.11 عبور الإلكترون المنفرد نفقياً 439

2.11 ترانزستور الإلكترون المنفرد فائق الموصلية 454

3.11 تنفيذ ترانزستورات الإلكترون المنفرد 461

4.11 تطبيقات ترانزستورات الإلكترون المنفرد 462

5.11 الخلاصة 467

مسائل 467

الملحق (أ) 468

الملحق (ب) 470

الملحق (ج) 473

المراجع 476

IV. **التقانة النانوية في المنظومات المغنطيسية** 481

الفصل الثاني عشر : بنى نانوية نصف موصلة للحوسبة الكمومية .... ميكائيل فلاتي 483

1.12 بنى نانوية للحوسبة الكمومية 483

2.12 خوارزميات الحوسبة الكمومية 484

12 . 3 التراكب والتوازي الكمومي 485
12 . 4 متطلبات تحقيق الحواسيب الكمومية 487
12 . 5 استعمال التدويم في بناء الكيوبت 489
12 . 6 الحوسبة الكمومية بتدويمات إلكترونات في نقطة كمومية 491
12 . 7 حوسبة كمومية بنواة فوسفور في سليكون 493
12 . 8 الخلاصة 496
مسائل 496
المراجع 497

الفصل الثالث عشر : المواد والتجهيزات المقاومة مغنطيسياً .... أولِّه هاينونن 499
13 . 1 مقدمة 499
13 . 2 عناصر المقاومة المغنطيسية 500
13 . 3 رؤوس القراءة والذاكرة المغنطيسية 517
13 . 4 الخلاصة 537
مسائل 537
المراجع 539

الفصل الرابع عشر : عناصر الخزْن المغنطيسي .... جوردان أ. كاتين، و روبرت أ. فونتانا جونيور 541
14 . 1 مدخل إلى الخزْن المغنطيسي 541
14 . 2 أسس المغنطيسية وتطبيقاتها في خزْن البيانات 545
14 . 3 تقانات التصنيع والتحجيم 551
14 . 4 الخلاصة 562
مسائل 562
المراجع 563

V . **التقانة النانوية في المنظومات التكاملية** 565

الفصل الخامس عشر : مدخل إلى المنظومات التكاملية .... مايكل غيتان 567
15 . 1 مقدمة 567

2.15 مراجعة تقانات تصنيع الـ MEMS والـ MST 570
3.15 مكاملة التشغيل الميكروي مع التصنيع الإلكتروني الميكروي 577
4.15 استشراف المستقبل 583
مسائل 586
المراجع 586

الفصل السادس عشر: الأنظمة الكهروميكانيكية النانوية ..... ستيفان إيفوي، مارتين ديوملنغ، طوشار جاروهار 589
1.16 من الـ MEMS ومن الـ NEMS 589
2.16 التشغيل السطحي وتوصيف الـ NEMS 591
3.16 ديناميك الـ NEMS 592
4.16 العمليات المبدِّدة في الـ NEMS 608
5.16 تكامل الـ NEMS مع الأجهزة الإلكترونية الكمومية 616
6.16 NEMS «القاع ـ أعلى»:
نانوميكانيك الأنبوب النانوي الكربوني 619
أسئلة 621
المراجع 621

الفصل السابع عشر: المحسات الميكروميكانيكية .... ب.ج. داتسكوس، ن.ف. لافريك، و م. ج. سيبنياك 625
1.17 مقدمة 625
2.17 النماذج الميكانيكية 627
3.17 التصنيع والقراءة الاستخراجية 635
4.17 أداء المحسات الميكروميكانيكية 641
5.17 تطبيقات محسات الناتئ 646
6.17 ملخص 652
أسئلة 653
المراجع 654

VI . **البصريات الإلكترونية النانوية المقياس** 659

الفصل الثامن عشر : الأنظمة البصرية الإلكترونية المحصورة ـ كمومياً .... سايمون فافارد 661

18 . 1 مقدمة 661

18 . 2 هندسة قياس النقاط الكمومية وشكله 664

18 . 3 الخصائص البصرية لنقاط كمومية مجمعة ذاتياً 668

18 . 4 هندسة مستوى الطاقة في النقاط الكمومية 675

18 . 5 مطيافية نقطة كمومية منفردة 681

18 . 6 أجهزة النقطة الكمومية 683

18 . 7 هندسة الموقع للبنى النانوية لنقطة كمومية 706

18 . 8 ملخص 707

أسئلة 708

المراجع 710

الفصل التاسع عشر : البنى النانوية للإلكترونيات البصرية العضوية .... ج. ر. هيفلين 719

19 . 1 مقدمة 719

19 . 2 الديودات الباعثة للضوء العضوية والبوليمرية 721

19 . 3 البوليمرات الفولتضوئية 727

19 . 4 مواد بصرية عضوية غير خطية مجمعة ذاتياً 735

19 . 5 ملخص 743

أسئلة 744

المراجع 745

الفصل العشرون : البلّورات الفوتونية .... يونان كسيا، كاووري كاماتا، و يو لو 749

20 . 1 مقدمة 749

20 . 2 بنى النطاقات الفوتونية والنطاقات المحظورة 751

3.20 البلّورات الفوتونية بالتصنيع الميكروي 754
4.20 بلورات فوتونية بواسطة التجميع الذاتي 759
5.20 البلورات الفوتونية ذات الخواص القابلة للتوليف 772
6.20 ملخص 775
أسئلة 777
المراجع 778

VII . **التقانة النانوية الحيوية** 785

الفصل الواحد والعشرون: بنى نانوية تحاكي البنى الحيوية ...... دنيّس إ. ديشر 787

1.21 مقدمة: الماء، والإيحاءات الخلوية، والبوليمرات المشاركة 787
2.21 المذيلات الدودية والحويصلات
انطلاقاً من بوليمرات مشتركة كتلية 790
3.21 المذيب، الحجم، علم الطاقة والميوعة 794
4.21 البوليمرزومات من البوليمرات المشتركة في محلول مائي 797
5.21 توليف الجساءة والاستقرار في حالة الديدان والأغشية 801
6.21 الحويصلات في الصناعة 803
7.21 مفاعيل بوليمرية متبادلة إضافية وقواقع مجوفة أخرى 803
8.21 السطوح البينية مع البنى والوظائف الحيوية 805
9.21 موجز 807
أسئلة 808
المراجع 809

الفصل الثاني والعشرون: المحركـــات الجزيئية الحيوية ...... جاكوب شميدت وكارلو مونتيماغنو 813

1.22 مقدمة 813
2.22 حول الأنظمة الكهروميكانكية الميكروية MEMS
والمحركات الجزيئية الحيوية 815
3.22 عمل البروتينات المحركة ووظيفتها 818

4.22 التقانات الحيوية للمحركات البروتينية 826
5.22 علوم وهندسة المحركات الجزيئية 831
6.22 إتاحة المحركات الجزيئية في التطبيقات التقانية 842
7.22 الخلاصة 846
قراءات إضافية 847
أسئلة 848
المراجع 848

الفصل الثالث والعشرون: المائعية النانوية .... جونغيون هان 853

1.23 مقدمة 853
2.23 الموائع في المقياس الميكروي والنانومتري 856
3.23 تصنيع أجهزة نانوية المسام ونانوية المائعية 868
4.23 تطبيقات المائعيات النانوية 873
5.23 موجز 880
أسئلة 881
المراجع 882

ثبت المصطلحات (عربي ـ إنجليزي) 887

ثبت المصطلحات (إنجليزي ـ عربي) 931

فهرس 975

تقديـــم

سلسلة كتب التقنيات الاستراتيجية
مبادرة الملك عبد الله للمحتوى العربي

يطيب لي أن أقدم لهذه السلسلة التي جرى انتقاؤها في مجالات تقنية ذات أولوية للقارئ العربي في عصر أصبحت فيه المعرفة محركاً أساسياً للنمو الاقتصادي والتقني، ويأتي نشر هذه السلسلة بالتعاون بين مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية والمنظمة العربية للترجمة، ويقع في إطار تلبية عدد من السياسات والتوصيات التي تعنى باللغة العربية والعلوم، ومنها:

أولاً: البيان الختامي لمؤتمر القمة العربي المنعقد في الرياض 1428هـ 2007م الذي يؤكد ضرورة الاهتمام باللغة العربية، وأن تكون هي لغة البحث العلمي والمعاملات حيث نصّ على ما يلي: (وجوب حضور اللغة العربية في جميع الميادين، بما في ذلك وسائل الاتصال، والإعلام، والإنترنت وغيرها).

ثانياً: «السياسة الوطنية للعلوم والتقنية» في المملكة العربية السعودية التي انبثق عنها اعتماد إحدى عشرة تقنية إستراتيجية هي: المياه، والبترول والغاز، والبتروكيميائيات، والتقنيات المتناهية الصغر (النانو)، والتقنية الحيوية، وتقنية المعلومات، والإلكترونيات والاتصالات والضوئيات، والفضاء والطيران، والطاقة، والمواد المتقدمة، والبيئة.

ثالثاً: مبادرة الملك عبد الله للمحتوى العربي التي تفعّل أيضاً ما جاء في البند أولاً عن حضور اللغة العربية في الإنترنت، حيث تهدف إلى إثراء المحتوى العربي عبر عدد من المشاريع التي تنفذها مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية بالتعاون مع جهات مختلفة داخل المملكة وخارجها. ومن هذه المشاريع ما يتعلق برقمنة المحتوى العربي القائم على شكلٍ ورقيٍّ، وإتاحته على شبكة الإنترنت، ومنها ما يتعلق بترجمة الكتب الهامة، وبخاصة العلمية،

مما يساعد على إثراء المحتوى العلمي بالترجمة من اللغات الأخرى إلى اللغة العربية بهدف تزويد القارئ العربي بعلم نافع مفيد.

تشتمل السلسلة على ثلاثة كتب في كلٍّ من التقنيات التي حددتها «السياسة الوطنية للعلوم والتقنية». واختيرت الكتب بحيث يكون الأول مرجعاً عالمياً معروفاً في تلك التقنية، ويكون الثاني كتاباً جامعياً، والثالث كتاباً عاماً موجهاً إلى عامّة المهتمين، وقد يغطّي ذلك كتاب واحد أو أكثر. وعليه، تشتمل سلسلة كتب التقنيات الاستراتيجية والمتقدمة على ما مجموعه ثلاثة وثلاثون كتاباً مترجماً، كما خصص كتاب إضافي منفرد للمصطلحات العلمية والتقنية المعتمدة في هذه السلسلة كمعجم للمصطلح.

ولقد جرى انتقاء الكتب وفق معايير، منها أن يكون الكتاب من أمهات الكتب في تلك التقنية، ولمؤلفين يشهد لهم عالمياً، وأنه قد صدر بعد عام 2000، وأن لا يكون ضيِّق الاختصاص بحيث يخاطب فئة محدودة، وأن تكون النسخة التي يترجم عنها مكتوبة باللغة التي ألّف بها الكتاب وليست مترجمة عن لغة أخرى، وأخيراً أن يكون موضوع الكتاب ونهجه عملياً تطبيقياً يصبّ في جهود نقل التقنية والابتكار، ويساهم في عملية التنمية الاقتصادية من خلال زيادة المحتوى المعرفي العربي.

إن مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية سعيدة بصدور هذه المجموعة من الكتب، وأود أن أشكر المنظمة العربية للترجمة على الجهود التي بذلتها لتحقيق الجودة العالية في الترجمة والمراجعة والتحرير والإخراج، وعلى حسن انتقائها للمترجمين المتخصصين، وعلى سرعة الإنجاز، كما أشكر اللجنة العلمية للمجموعة التي أنيط بها الإشراف على إنجازها في المنظمة، وكذلك زملائي في مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية الذين يتابعون تنفيذ مبادرة الملك عبد الله للمحتوى العربي.

الرياض 20/ 3/ 1431 هـ
رئيس مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية
د. محمد بن إبراهيم السويل

I

الصناعة بالمقياس النانوي وتوصيف ميزاتها

Nanoscale Fabrication and Characterization

الفصل الأول

الليثوغرافيا النانوية

Nanolithography

ل. ر. هاريوت(*)

قسم الهندسة الكهربائية والكمبيوتر، جامعة فيرجينيا، شارلوتزفيل، فيرجينيا

ر. هول (**)

قسم علم المواد والهندسة، جامعة فيرجينيا، شارلوتزفيل، فيرجينيا.

1.1 مقدمة Introduction

ظلت خلال العقود الماضية قياسات التنميط بالليثوغرافية "المتناقصة دوماً في أبعادها" محركاً تقانياً طموحاً، وخاصة في الصناعة الميكروإلكترونية، حيث أدى تحقق "قانون مور" (Moore’s law) (انظر القسم 2.9) إلى ازدياد هائل في عملية معالجة القدرة وتخزين البيانات الإلكترونية. مع ذلك، فإن تحقيق الإمكانية الكاملة للتقانة النانوية يتطلب تطور مجال أوسع في تقانات التنميط والمعالجة من طرق الإسقاط البصري للأشعة فوق البنفسجية المستخدمة حالياً في الصناعة الميكروإلكترونية، وذلك لتأمين استبانة (Resolution) أعلى، بكلفة أقل، وبتطبيق أوسع لمجال من المواد ومن الأشكال الهندسية للسطوح. إن الليثوغرافيا التي تنحو إلى إمكانية وضع النماذج على السطوح

(*) L. R. Hariott, Department of Electrical and Computer Engineering, University of Virginia, Charlottesville, VA.

(**) R. Hul, Department of Materials Science and Engineering, University of Virginia, Charlottesville, VA.

بمقاييس طولية دائمة التناقص، ستكون مركزية في مجالات أبحاث وتقانة بارزة، وسوف تمتد من الميكروإلكترونيات[1] إلى أنظمة الميكانيكا النانوية وإلى التطبيقات الطبية الحيوية. وبالتالي، فإن الليثوغرافيا النانوية ستكون العمود الفقري لثورة التقانة النانوية.

هذا وتسيطر ثلّة من الطرق على تقانة الليثوغرافيا النانوية المتاحة والمنبثقة. وتستخدم الطريقة الأكثر شيوعاً تعريض مواد ممانعة (Resist) بوليمرية في معظمها، لفوتونات أو جسيمات طاقوية Energetic (إلكترونات أو أيونات). ضمن هكذا تعرض، تخضع مساحات المادة الممانعة المعرضة للإشعاع لتغيرّات بنيوية/كيميائية مثل تطوير قدرة ذوبان متفاوتة في محلول التظهير (Developing solution) مقارنةً بالمساحات غير المعرضة. ويمكن لهذه التغيرات البنيوية أن تخفض أو تحسن من قابلية الذوبان (يشار إليهما على التوالي كمواد ممانعة سالبة أو موجبة)، وذلك إما، بواسطة الربط – التصالبي (Cross-linking) أو عن طريق قص (Scission) السلاسل البوليميرية للمادة الممانعة.

يتم تعريض المادة الممانعة (Resist) بأساليب أو طرق متتالية (Serial) أو متوازية (Parallel). في الأسلوب المتتالي، أو الكتابة المباشرة يتم تعريض المادة الممانعة نقطة بعد نقطة، أي بواسطة حزم إلكترونية أو أيونية. أما خلال الأسلوب المتوازي، فتنتقل صورة نمط قناع (Mask) مناسبة إلى سطح المادة الممانعة، إما بالإسقاط (Projection) عبر نظام بصري، وإما بالاصطفاف التوصيلي (Contact alignment) أو التقاربي (Proximity alignment) للقناع مع سطح المادة الممانعة. في الأسلوب المتتالي، يكون الحد الأقصى لليثوغرافيا محدداً بقطر حزمة الإشعاع المركزة والساقطة. وفي الأسلوب المتوازي، يكون الطول الموجي للأشعة الساقطة عاملاً محدداً أولياً. وفي كلتا الحالتين، يتطلب الأمر مصدراً أحادي اللون (Monochromatic) ذا شدة عالية وملائمة، وكذلك الأمر في تقانة الممانعة والقناع (في حالة الأسلوب المتوازي).

يمكن أيضاً تحديد فعل الليثوغرافيا بواسطة أيونات طاقوية (Energetic ions) عبر الرشرشة (Sputtering) المباشرة للسطح – لا تتطلب تقانة الكتابة المباشرة قناعاً ولا مادة ممانعة، كما سيتم توصيفه في الفقرة 5.1. يمكن أيضاً تحقيق التنميط الليثوغرافي عبر ترسيب (Deposition) موضعي من الطور البخاري عبر التفاعل مع حزم مركزة ضوئية، وإلكترونية وأيونية.

أما تقانات الليثوغرافيا النانوية الأخرى فهي تفارق في طبيعتها باراديغم المصدر – القناع – المادة الممانعة. وتتضمن عمليات نقش نانوية (Nanoimprinting) بواسطة الدفع

الميكانيكي لتضاريس (Topographical) نمط رئيسي (Master) على مادة ممانعة مرنة، وتتم الطباعة الميكروية (Micro-contact printing) بواسطة نقل طبقات أحادية ذاتية التجمع من قالب مطاطي تركيبي (Elastomer) ، وبإطلاق مضامير مائعية من رأس مجهر مجس ماسح (Scanning Probe Microscope) (SPM) (ليثوغرافيا القلم الغاطس) أو (Dip-Pen Lithographie)، وبأكسدة انتقائية من رأس المجس الماسح (SPM). سوف يسلط الضوء على هذه التقانة وغيرها من التقانات البارزة في الفقرة 6.1.

العناصر الأساسية المرتبطة بالليثوغرافيا تتضمن ما يلي:

الإنتاجية (Throughput): عدد النماذج التي يمكن معالجتها خلال ثانية. وللتقنيات المتوازية عادة انتاجية أكبر من التقنيات المتتالية.

المجال (Field): مساحة سطح الهدف التي يتم تنميطها خلال تعرّض متوازٍ وحيد أو نمط متتالٍ، كما يحصل بين التحركات الميكانيكية لسطح الهدف بالنسبة إلى المصدر الليثوغرافي.

اصطفاف/تسجيل (Alignment/Registration): قابلية اصطفاف النماذج (Features) ضمن نمط واحد بالنسبة إلى بعضهم البعض الآخر، إمّا اصطفاف مجال مع مجال ضمن مستوى (Level) معين لنمط، أو بين المستويات.

مصدر التقانة (Source Technology): عادة، تحتاج المصادر إلى أن تكون ذات شدة عالية (للإنتاجية)، وذات لون أحادي (Monochromacity) (لاستبانة عالية لمجس مركز أو نمط مُسقط)، واستقرارية (Stability) عالية (لضمانة أن تكون الجرعة خطية خلال زمن التعرض). كذلك، تحتاج مصادر الفوتونات إلى أن تكون ذات طول موجي دائم التناقص لكي تتجاوب مع المتطلبات بأن ترتقي الاستبانة أعلى فأعلى.

تقانة القناع (Mask Technology): في الإسقاط الليثوغرافي، يُتطلَّب قناع معيّن لتصنيع كل نمط فريد. هكذا أقنعة عليها أن تنقل بشكل دقيق الأشعة إلى المناطق المرجوة، وأن تمتصها أو تحرفها بعيداً خلاف ذلك. إن امتصاص الطاقة في المناطق المعتمة من القناع يمكن أن تسبب تسخيناً، أو تولد اجهاداً (Stress)، واعوجاجات في النمط المطلوب.

المواد الممانعة (Resist Materials): عليها أن تكون عالية الحساسية (Sensitivity) (أي، أن نحصل من جرعة قليلة خلال التعرض، على إنتاجية عالية)، وكذلك على تباين (Contrast) عال (أي، انتقال مفاجىء، بين جرعات التعرض من دون ظلال تحتية

(Sub) أو فوقية (Super) حرجة، لتأمين استبانة عالية للنمط المنتقل)، من بين صفات خاصة أخرى.

التكلفة (Cost): تكلف أنظمة الإسقاط الليثوغرافي ذات التقانة العالية بضعة عشرات من ملايين الدولارات. بالإضافة إلى ذلك، يجب أن يتم توليد قناع لكل مستوى مطلوب من العملية النهائية. بينما تكلف محطات الصناعة الميكرو‌إلكترونية عدة مليارات من الدولارات، فإن الليثوغرافيا تكلف جزءاً من إجمالي التكلفة، والتي هي حوالى النصف وهي في ازدياد. هذه التسهيلات الليثوغرافية والاقتصادية هي أفضل ملائمة لإنتاج كميات كبيرة عوض إنتاج كميات صغيرة.

الجدول 1.1 مقارنة بين تقانات ليثوغرافية أولية. لاحظ أن جميع الأرقام المقتبسة هي تقريبية ومرتبطة جدّاً بالشكل/والتطبيق

التقانة	بصرية	حزمة الكترونية (كتابة مباشرة)	حزمة الكترونية (إسقاط)	حزمة أيونية مركزة	الأشعة فوق البنفسجية المتطرفة EUV	نقش نانوي
استبانة (nm)	100	20	50	30	30	10
اصطفاف (nm)[أ]	30	10	20	10	10	100
إنتاجية (نموذج/نماذج)[ب]	10^{10}	10^4	10^{10}	10^1-10^2	10^{11}	10^{12}
تكلفة الأدوات ($)[ج]	10^7	10^6	10^7	10^6	5×10^7?	10^5

(أ) اصطفاف ضمن المستوى

(ب) مرتبطة جدّاً بحجم النموذج لعدة تقانات. هنا اقتبسنا أرقاماً تقريبية للنماذج في تقانة الاستبانة.

(ج) التكلفة التقريبية للأداة ذات التقانة العالية، إذا توفرت. لا يتضمن ذلك تكاليف الاستخدام كالأقنعة التي يمكن أن تكون مهمة وحتى طاغية في التصنيع.

التقانات الليثوغرافية على التوالي هي أكثر موائمة نسبياً مع انتاج أقل لكميات قليلة (أي، توليد أو صيانة قناع أو عدة تطبيقات بحثية)، ولكنها ليست اقتصادية لمساحات أكبر، لإنتاجية عالية، أو حجم كبير في الإنتاج.

يقارن الجدول 1.1 العديد من الصفات الواردة أعلاه بالنسبة إلى التقنيات الليثوغرافية النانوية الأولية.

لتلخيص بنية ما تبقى من هذا الفصل، سوف يتم في الفقرة 2.1 توصيف مخارج عامة مرتبطة مع المواد الممانعة والأقنعة. وسوف يتم في الفقرة 3.1 وصف تطبيقات الليثوغرافيا البصرية (أي، الأشعة فوق البنفسجية، والأشعة فوق البنفسجية البعيدة (EUV)، والإشعاعات السينية)، وفي الفقرة 4.1 سوف يتم وصف تقانات ليثوغرافيا حزمة الالكترونات، وسيتم في الفقرة 5.1 وصف تقانات ليثوغرافيا حزمة الأيونات. في النهاية، سنقوم في الفقرة 6.1، بتلخيص سريع للمفاهيم والحالات البارزة من تقنيات الليثوغرافيا.

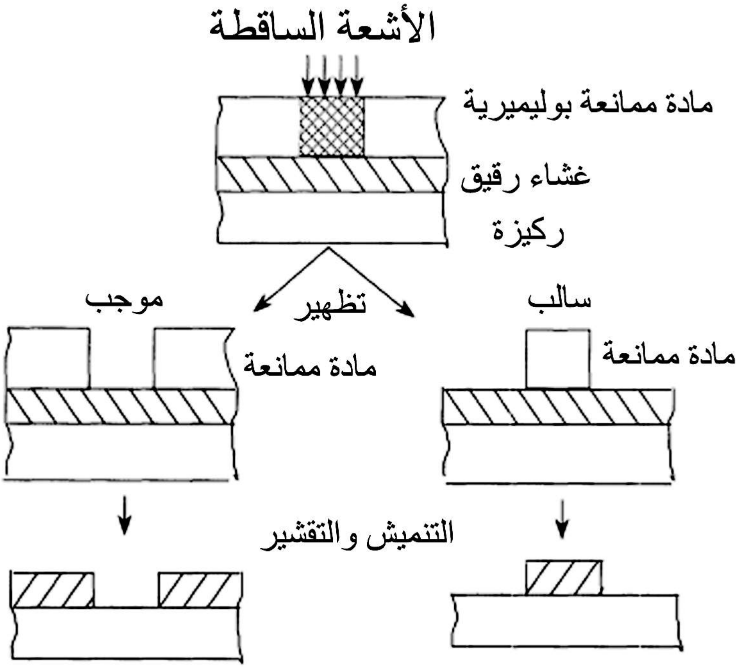
2.1 تقانات قص المقطع: المواد الممانعة والأقنعة

Cross-cutting technologies: resists and masks

هناك نوعان من التقانة ذات الصلة بمعظم التقانة الليثوغرافية النانوية: المواد الممانعة والأقنعة. تم في هذه الفقرة إعادة النظر في المفاهيم الأساسية ذات الصلة بكل نوع تقانة.

2.1. أ. المواد الممانعة Resist materials

في معظم العمليات الليثوغرافية، يتم في البدء تطبيق استخدام مادة ممانعة بوليميرية على ركيزة. ثم تستخدم أشعة منمطة (Patterned) لتغيير بنية البوليمير. تعمل هذه الأشعة بطريقتين أساسيتين ومختلفتين: يمكن استخدام تأثير هذه الأشعة في إطالة السلاسل البوليمرية أو في تقصيرها. وفي كلتا الحالتين، سيختلف معدل الإذابة أو قابلية ذوبان المواد التي خضعت للإشعاع عن معدلها في أجزاء المادة الممانعة التي لم تخضع للإشعاع. وفي حالة عملية الطابع الموجب (Positive tone)، ستساعد طاقة الإشعاع في كسر الروابط على امتداد السلسة الفقرية للبوليمير، مخفضةً بذلك الوزن الجزيئي للبوليمر ورافعةً قابلية ذوبانه في المحلول المظهّر. وبالتالي، سيمكن إزالة مناطق البوليمير الخاضعة للإشعاع بواسطة المظهِّر بعد التعرض الاشعاعي. وفي حالة عملية الطابع السالب، ستعمل طاقة الإشعاع على الوصل التصالبي للبوليمير مزيدة بذلك وزنه الجزيئي، ومن ثم خفض قابلية ذوبانه في المظهّر. هكذا فإن المناطق الخاضعة للإشعاع سوف تبقى على الركيزة والمناطق التي لم تخضع للإشعاع ستزال بواسطة المظهّر. هذه العمليات تم توضيحها في الشكل 1.1.



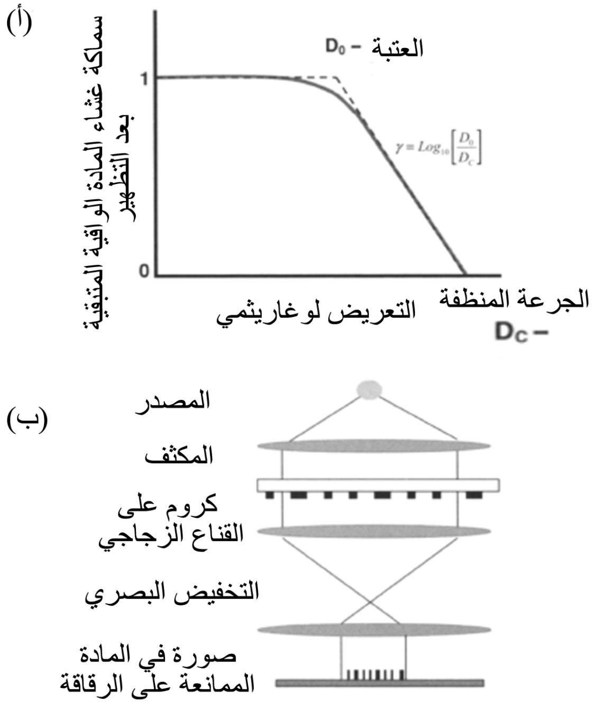
الشكل 1.1 رسم تخطيطي للمواد الممانعة الموجبة والسالبة.

يجب على المواد الممانعة لليثوغرافيا النانوية أن تدمج عدة خصائص بصرية، وكيميائية، وميكانيكية وعملياتية لكي تكون مفيدة. بداية، عليها أن تكون قادرة على تشكيل صور عالية الاستبانة، ويتطلب ذلك، بشكل عام، استجابة كيميائية عالية لاخطية للإشعاع الوارد. ويقال بأن لهذه المواد الممانعة تباينات (Contrasts) عالية فيما بينها، وأن تأثيرها هو أنها تعمل كدالة عتبية* (Thresholding function) أو مرشح ثنائي الفضاء لمعلومات التنميط. وهذ يعني أن مادة ممانعة عالية التباين يمكنها أن تشحذ (sharpen) نمط إسقاط غير واضح. ويبين الشكل 2.1 منحنى استجابة لمادة ممانعة مفترضة موجبة الطابع. وفيه، تم بيانياً رسم سماكة المادة الممانعة المتبقية بعد التعرض الإشعاعي والتظهير ضد جرعة التعرض على مقياس نصف لوغاريثمي (Semi-log scale). يمكن ملاحظة أنه في حالة الجرعات المنخفضة، لم يحصل شيء يذكر. ولكن، فوق الجرعة العتبية، تأخذ السماكة بالتناقص سريعاً مع ازدياد جرعة التعرض حتى تتم إزالة مجمل المادة الممانعة عند جرعة منظفة (مزيلة) (Cleaning dose). إن ميل (Slope)

* الدالة العتبية هي دالة تأخذ القيمة 1 إذا تخطت دالة بحجج معينة عتبة معينة وغير ذلك القيمة صفر.

لوغارتيم هذا الجزء من المنحنى هو تباين المادة الممانعة، γ. إن لجميع طرق التعريض، إن كانت باستخدام الفوتونات، أو الإلكترونات، أو الأيونات، بعضاً من عدم الوضوح (الغشاوة) أو ميل الحد (Edge slope) في الصورة المسقطة. وبصورة عامة، سوف يؤدي التباين العالي للمادة الممانعة إلى أعلى استبانة للنماذج النهائية مع ميول للحدود أكثر حدة. تتراوح قيم تباين المواد الممانعة المثالية من حوالى γ =2 بالنسبة إلى المواد الممانعة التقليدية الأقدم (كالمادة PMMA) إلى أعلى من 15 بالنسبة إلى المواد الممانعة المضخمة (Amplified) كيميائياً (كسلسلة شبلي فوق البنفسجية Shipley UV، أي UV-6) المستخدمة في صناعة الدارات المتكاملة.

على المواد الممانعة أيضاً أن يكون لها الخصائص الميكانيكية والكيميائية اللازمة لكي تستخدم في عمليات لاحقة. يمكن استخدام المواد الممانعة لتغطية نمط تنميش معين، أو زرع أيونات، أو أي سيرورات أخرى. وتعد السماكة القصوى لقياس نموذج معين (النسبة الباعية) -Aspect ratio- خاصية مهمة جداً وهي في أغلب الأحيان محدَّدة بالإجهادات المرافقة لغشاء المادة الممانعة.



الشكل 1-2 (أ) المنحنى الطابعي لمادة ممانعة فرضياً ذات طابع موجب (ب) مخطط الإسقاط الليثوغرافي البصري.

يمكن تصنيف المواد الممانعة بالنسبة إلى كيميائيتها ضمن فئتين واسعتين: مضخمة بشكل تقليدي (Conventional) ومضخمة كيميائياً. فبالنسبة إلى المواد الممانعة التقليدية، تتحول طاقة الإشعاع مباشرة إلى تفاعل كيميائي، بينما في المواد الممانعة المضخمة كيميائياً، يحصل تفاعل وسيطي حفزي مرحلي (Intermediary catalytic) (يساق عادة بالحرارة) وقبل التظهير.

لقد استخدمت المادة الممانعة بوليميثيلميثاكلاريت (Polymethylmethacralate PMMA) في الليثوغرافيا النانوية خلال أكثر من ثلاثين سنة وما زالت أساس العمل في العديد من المختبرات. إنها مادة ممانعة تقليدية ذات طابع موجب يمكن تطبيقها بواسطة الصب بالغزل (Spin casting) ويتم تظهيرها باستخدام خليط من كحول الإيزوبروبيل (IPA) وميثيل الإيزوبيوتيل كيتون Methyl – isobutyl- ketone (MIBK). وتتوفر مادة البوليميثيلميثاكلاريت (PMMA) في عدد من الأوزان الجزيئية إبتداءً من 500 K، إلى 1000 K) وتتغير خصائصها مع متوسط الوزن الجزيئي. لهذه المادة تباين منخفض ($\gamma < 3$ اعتماداً على طبيعة العملية وشروط التظهير) للمواد التي تستجيب للضوء فوق البنفسجي، أو للأشعة السينية، أو للإلكترونات، أو للأيونات.

إن المادة الممانعة الأكثر استخداماً في صناعة الدارات المتكاملة هي من فئة الديازونابثوكينونز Diazonapthoquinones (DNQ). وتستخدم هذه المواد راتينج النوفالاك (Novalac resin) (لاصق) يذوب عادة في مظهّر قاعدي مائي مثل KOH، أو NaOH، أو تترامیثيل أمونيوم هيدروكسايد (TMAH) الممزوج مع مركب فعال ضوئياً (Photoactive compound PAC). يعمل PAC في البداية على منع ذوبان راتينج النوفالاك. ولكن عند التعرض للإشعاع، يتحول المركب (PAC) إلى حمض قابل للذوبان سامحاً للمناطق المعرضة أن تزول خلال التظهير. ويتطلب ذلك أحياناً إلى تعرض مثالي لجرعات 100 mJ/cm^2 من ضوء فوق بنفسجي. وأحياناً أخرى، يستخدم التعرض اللاحق للخَبْز (معالجة حرارية) لكي يتسبب في انتشار ضمن مدى قصير (10% من أدنى قياس للنموذج) للمركب PAC قبل التظهير بغية تصغير تأثيرات الموجات المتوقفة (Standing waves) إلى الحد الأدنى نتيجة التعرض للإشعاعات فوق البنفسجية (أي، تداخل (Interfering) الانعكاسات على الركيزة مع الضوء الوارد). هذا وتتوفر المواد الممانعة بشكل وفير، وهي نسبياً رخيصة، وبسيطة، وتبدي تبايناً معتدلاً ($\gamma \sim 6$). وتتحدد الاستبانة الفضائية (Spatial resolution) عند استخدام التعرض للأشعة فوق البنفسجية بخط -I)

line) عند أطوال موجية محددة بحوالى 350 nm. تستخدم هذه المواد الممانعة والعمليات الخاصة في النماذج الكبيرة في مخططات صناعة الأجهزة النانوية، بينما في حالة النماذج الدقيقة فتتم معالجتها بطرق مختلفة.

وتَستخدم المواد الممانعة المضخمة كيميائياً (CAR) سلسلة فقرية (Backbone) بوليميرية ولكن في هذه الحالة، يضاف مانع إلى الذوبان (Dissolution inbibitor) لجعلها غير مذابة في القاعدة المائية (Aqueous base) (وهي عادة TMAH). ويضاف مركب حمض ضوئي (Photo acid generator PAG) لكي يتحول إلى حمض عند تعرضه للإشعاع. ولا يغير المركب (PAG) بحد ذاته خصائص التظهير للبوليمير، لكنه عوضاً عن ذلك يتفاعل مع مجموعات مانعي الذوبان بطريقة حفزية (Catalytic fashion) بحيث يجعل ذلك البوليمير قابلاً للذوبان، كما ويجعل وجزيء الحمض حراً في معالجة مواقع أخرى على السلسلة الفقرية البوليميرة وجعلها مذابة. في هذه الطريقة، يتم تحقيق تضخيم كيميائي (لغاية حوالى 100 مرة) وذلك لأن جزئياً واحد في المركب (PAG) يمكنه التفاعل مع العديد من المواقع على السلسلة الفقرية.

لقد اختيرت المواد (CAR) في البداية بسبب حساسيتها العالية لأشعة التعرض (~ 5 mJ/cm^2) للضوء فوق البنفسجي العميق (Deep Ultra Violet $\lambda = 248$ nm DUV). وبالإضافة إلى حساسيتها العالية تميل هذه المواد أيضاً إلى إبراز تباين عالٍ جدّاً ($\gamma > 10$ مع إمكانية وصولها إلى 14 أو 15) ما يجعلها ملائمة جداً لعمليات الليثوغرافيا النانوية مع تحسين في الليثوغرافيا البصرية، وكذلك الأمر في ليثوغرافيا حزمة الإلكترونات.

2.1. ب. تقانة الأقنعة Mask technologies

في الليثوغرافيا الضوئية، يكون النمط موجوداً على قناع، ثم يستنسخ بعد ذلك على الركيزة خلال عمليات متتالية. في بعض الحالات يكون قياس النمط على القناع نفس قياسه النهائي على الركيزة، بينما في حالات أخرى، يكون قياس نمط القناع أربع أو خمس مرات أكبر من قياسه في النمط النهائي. وتتم طباعته باستخدام طريقة اختزال (Reduction) أو تصغير (De-magnified) الصورة. ويتم استخدام الأقنعة أيضاً في ليثوغرافيا الأشعة السينية (X-Rays)، والأشعة فوق البنفسجية البعيدة (EUV)، وحزمة الإلكترونات المسقطة (EPL)، وحزمة الأيونات، بالرغم من اختلاف المواد فيما بينها كثيراً. ويفترض أن تستخدم

ليثوغرافيا الأشعة السينية القريبة أقنعة 1:1 بينما الأشكال الأخرى من الليثوغرافيا تستخدم غالباً الطباعة المختزلة. والسبب في إجراء الطباعة المختزلة يعود إلى تسهيل صنع الأقنعة. كذلك، يتم خلال عملية الاستنساخ ظهور كافة الملامح، ومن ضمنها العيوب، في الصورة النهائية. وتميل العيوب إلى أن تكون أكثر عدداً وأكثر صعوبة في الإزالة كلما أصبح قياسها أصغر. وللطباعة المختزلة بواسطة الأقنعة ميزة أخرى، وهي أن جميع الأخطاء والعيوب يتم أيضاً اختزال حجمها خلال الطباعة.

تتشكل الأقنعة الضوئية العادية من ركيزة زجاجية أو من كوارتز تركيبي (سيليكا منصهرة) مطلية بحوالى 80 إلى 100 nm من الكروم (Cr) كمادة ماصة للضوء. ويتم في بعض الأحيان استخدام مواد ماصة أخرى كمادة $MoSi_2$، ولكن يبقى الكروم الأكثر شيوعاً. يتم طلاء ركيزة القناع المغشاة بالكروم (قناع نظيف) بالمادة الممانعة ثم تنمط (Patterned) بواسطة مولد أنماط أولي. هو عبارة عن نظام طباعة يستخدم حزمة إلكترونية، إلا أن أنظمة الطباعة المعتمدة على الليزر أصبحت الآن أكثر شيوعاً. وتوفر آلات الشعاع الالكتروني ميزة تنميط باستبانة عالية على حساب السرعة البطيئة والكلفة العالية للآلة. وتخضع أيضاً الحزم الإلكترونية لأخطاء عدم انتظامية موقع الشعاع المسبب عن شحنة الشعاع وعن عوامل أخرى.

من ناحية أخرى تكون أنظمة الطباعة المعتمدة على الليزر أسرع وأقل كلفة بالمقارنة، ولكنها من دون مستوى استبانة أنظمة الشعاع الالكتروني، مع أنه تم تحسينها بشكل كبير في السنوات الأخيرة. وتميل ملامح الأقنعة المصنعة بالليزر أن تكون ذات جوانب أنعم وأخطاء أقل من ناحية عدم انتظامية موقعها (وحقيقة أن الضوء لا يمكن حرفه بواسطة مجالات كهرومغنطيسة هي ميزة ايجابية وفي نفس الوقت سلبية).

عندما يتم تحديد النمط في المادة الممانعة على القناع "النظيف"، يتم نقل النمط بواسطة تنميش كيميائي رطب لطبقة الكروم (Cr). للتنميش الكيميائي الرطب ميزة جيده بأنه بسيط ويطبق بعملية نظيفة فهو بذلك يميل إلى المساعدة في إزالة عيوب جسيمية خلال السيرورة. العيب السلبي الأساسي للتنميش الرطب يكمن في نقصان عملية اللاتناحي (Anisotropy) فيه مما يؤدي إلى قص أسفلي (Undercutting) لطبقة الكروم. ولحسن الحظ تكون النسبة الباعية (Aspect ratio) للملامح قليلة بحيث لا يشكل ذلك مشكلة جديَّة (فمثلاً، لملامح بسماكة 200 nm على الرقاقة (Wafer)، تكون بسماكة 800 nm على القناع (1:4 الطباعة المختزلة) وسماكة الكروم عادة حوالى 80 nm مما

يؤدي إلى نسبة باعية من 0.1، وإلى حد أقصى للقص السفلي مقداره 10% والذي يمكن عادة تقبله. لقد تم تطوير عمليات التنميش الجاف، ولكنها مع ذلك تميل إلى امتلاك عيوب في الكثافة تعتبر غير مرغوبة في صناعة الدارات المتكاملة (IC).

الخطوات الأخيرة في صناعة الأقنعة هي معاينة (Inspection) الأخطاء وترميمها. وتتم معاينة الأقنعة الضوئية بصرياً بمقارنة صور مناطق متشابهة وتبيان فروقات، أو بمقارنة صور القناع مع نماذج بيانية من قاعدة معلومات (Database Models). ويظهر في عملية تصنيع أي قناع جيد، بأبعاد (150 × 150 mm) عدد من العيوب يبلغ متوسطها 10 أو أقل. وترمم هذه العيوب باستخدام إما طريقة مبنية على الليزر (laser based) أو مبنية على حزمة أيونات مركزة. ويمكن إزالة العيوب الموجودة على شكل مواقع امتصاص مفرط للضوء (معتم) بالتخوية (Ablation) بالليزر (للعيوب الكبيرة نسبياً)، أو بواسطة الرشرشة بحزمة أيونات غاليوم (Ga) مركزة (السحن Milling). وتعالج العيوب الماصة المفقودة (النقية Clear)، وهي عادة قليلة ولكنها صعبة الترميم، بواسطة ترسيب بخار كيميائي (لايزر أو أيون مستحث)، أو بواسطة عملية ليثوغرافية موضعية متعددة الخطوات. بعد اتمام ترميمات القناع، يعاد من جديد معاينته للتأكد من أنه خالٍ من العيوب. وبالنسبة إلى الأقنعة الضوئية، تتم عندئذٍ تنظيف القناع ويختم (Sealed) بغطاء شفاف يسمى قشيرة (Pellicle). هي عبارة عن غشاء شفاف يبتعد عدة ملّيمترات من سطح القناع (يغلفه من كل جهة). فإذا وقع خلال الاستخدام دقيقة ما على بنية المركب قناع/ قشيرة، سوف تكون خارج السطح البؤري الصوري (عمق المجال) لآلة الطباعة، وبالتالي لا تتم طباعتها، طالما كانت العيوب ليست كبيرة. ولا يمتلك العديد من التقانة الليثوغرافية الحديثة قشيرة بصرية مكافئة، وبالتالي يمكن أن تسبب مشكلة عند التطبيق.

هناك أيضاً حاجة إلى أقنعة في ليثوغرافيات إسقاط الحزمة الإلكترونية (EPL)، والأشعة فوق البنفسجية البعيدة (EUV)، والأشعة السينية. في كل من هذه الحالات، تختلف المواد عن تلك المستخدمة في الأقنعة الضوئية التي سيتم توصيفها في الفقرات التالية. ولهذه الأقنعة مع ذلك بعض المميزات المشتركة مع الأقنعة الضوئية. ففي كل حالة، يتم طلاء ركيزة نقية بالمادة الممانعة، ثم يتم تنميطها بواسطة مولد نمط أولي، ومن ثم معاينتها، وبعد ذلك ترميمها. وتختلف التفاصيل نتيجة الفروقات في المواد، ولكن إجمالي العمليات هي مشابهة لتلك المستخدمة في صناعة الأقنعة الضوئية، كما سيتم توصيفه في فقرات لاحقة من هذا الفصل.

3.1 تقنيات الليثوغرافيا النانوية المبنية على الفوتون

Photon- based nanolithography techniques

3.1.أ. الطباعة البصرية بالتماس وبالمتاخمة (بالاقتراب)

Contact and proximity optical printing

تبقى الفوتونات (فوق البنفسجية، أو فوق البنفسجية البعيدة (EUV)، أو الأشعة السينية) الاختيار المفضل للتمييط الليثوغرافي متناقص القياس في الصناعة المايكروإلكترونية، والتي هي إلى حد بعيد التطبيق التكنولوجي الأوسع لليثوغرافيا النانوية. بالنسبة إلى اليثوغرافيا التقليدية، يوجد ثلاثة أساليب أساسية للطباعة: بالتماس (Contact)، وبالمتاخمة (Proximity)، وبالإسقاط (Projection). في الطباعة بالتماس، يتم وضع القناع الضوئي في تلامس ميكانيكي مباشر مع الركيزة المطلية بالمادة الممانعة. من ثم تتم إضاءة هذا التشكيل بشكل متجانس بواسطة ضوء فوق بنفسجي لأن القناع الضوئي يكون أكثر حساسية عند هكذا طول موجي. لهذه العملية فائدة، كونها بسيطة جداً، ويمكن أن تؤدي إلى استبانة فضائية (Spatial resolution) عالية جدّا. إلا أن السلبية الأساسية للطباعة بالتماس هي الخلل والعيوب (Defectivity). إذ بعد التعرض، ولدى فصل القناع عن الركيزة تترك بعض بقايا المادة الممانعة الضوئية على القناع. وبالتالي، يمكن لجسيمات الغبار ودقائق أخرى أن تمنع القناع من أن يتلامس مع العيّنة على كامل سطحها مما يمكن أن يؤثر في حجم الملامح، والاستبانة، وحتى أن يتسبب بانكسار الرقاقة (Wafer). كما أن تنظيف الأقنعة بعد كل عملية تعرض للأشعة يمكن أن يؤدي في النهاية إلى تخفيض نوعية ملامح القناع. وهكذا، وبسبب كثافة الخلل لم تعد الطباعة بالتماس تستخدم في صناعة الدارات المتكاملة، ولكنها بقيت من الناحية العملية الأكثر شيوعاً في الأبحاث المختبرية وفي الجامعات .

الطباعة الأقرب نسبياً للطباعة بالتماس هي الطباعة بالمتاخمة. في هذه الحالة، توجد فجوة (Gap) صغيرة بين الرقاقة والقناع. تحذف الفجوة أو تخفض مكامن الخلل المترافقة مع الطباعة بالتماس. عملياً، معظم المحاولات في الطباعة بالتماس تنتهي بأن تصبح طباعة بالمتاخمة بسبب الجسيمات، والركائز غير المسطحة، أو لأسباب أخرى. هذا وتكون الاستبانة الفضائية للطباعة بالمتاخمة محدودة نتيجة لحيود الضوء بالملامح

المطبوعة على القناع. في هذه الحالة تكون أنماط الحيود (Diffraction patterns) منمذجة كمجال قريب (Near-field) أو كحيود فرينل (Fresnel diffraction). إن القياس التقريبي العام والأصغر لملمح يمكن طباعته هو:

$$W_{min} \approx \sqrt{\lambda g} \tag{1.1}$$

حيث W_{min} هو الحجم الأصغر للملمح، و λ طول موجة الضوء الساقط، و g هي الفجوة بين القناع والرقاقة. من أحد مساوئ هذه الطريقة التحكم بالفجوة. فإن الحجم الفيزيائي للفجوة عادة صغير جداً لطباعة ملامح صغيرة، ويمكن أن يكون صعباً وضع القناع بحيث يمكن الحفاظ على قياس الفجوة الصغيرة فوق العيّنة لإنجاز النتائج التي يمكن إعادة نسخها. السيئة الأساسية الأخرى لنوعي الطباعة بالتماس وبالمتاخمة هي أن للملامح المطبوعة نفس القياس على القناع وعلى الصورة النهائية. في أغلب الأحيان، تكون الاستبانة وموسطات (Parameters) الأداء عادة محدودة نتيجة عملية صناعة القناع أكثر مما هي نتيجة الحيود أو محدوديات فيزيائية أخرى لسيرورة الطباعة بحد ذاتها.

3.1.ب. الطباعة بالإسقاط الضوئي: المفاهيم والتحديات الأساسية

Projection optical printing fundamental concept and challenges

الطريقة الثالثة، والأكثر استخداماً في التطبيقات التكنولوجية، هي طريقة الليثوغرافيا الضوئية بالطباعة الإسقاطية. (انظر الشكل 2.1.ب). يمكن انجاز الطباعة الإسقاطية مع أو بدون تصغير الصورة من القناع إلى الركيزة. في صناعة الدارات المتكاملة، تتم في أغلب الأحيان تصغير الصورة إلى أربع أو خمس مرات. ويعود السبب في ذلك إلى تخفيض متطلبات (تكلفة) الأقنعة أكثر من شيء آخر ذي صلة بعملية الطباعة ذاتها. تتم في الطباعة الإسقاطية، إضاءة الأقنعة بشكل متجانسٍ. ويتم استخدام الضوء المار عبر القناع لتشكيل صورة للقناع على سطح الركيزة المطلية بالمادة الممانعة. يتم انجاز ذلك بنظام بصري مكون من عدسات، ومرايا، أو بدمج بين العدسات والمرايا. وكذلك الأمر هنا، فإن الاستبانة تكون أيضاً محدودة نتيجة ظاهرة الحيود، ولكن، في هذه الحالة، تكون المسافة بين القناع والرقاقة أكبر بكثير من الطول الموجي للضوء الساقط

(عادة حوالى 0.5 m) ما يدعو إلى استخدام نمط المجال – البعيد (Far-Field) أو حيود فراونهوفر (Fraunhoffer Diffraction) في وصف شدة نمط الصورة. التحليل البسيط الذي يستخدم عادةً لتقدير الاستبانة هو معيار رايلي (Rayleigh criterion) الذي اشتُق من تحليل لورد رايلي للحيود في تصوير النجوم بواسطة التلسكوب. ينتج الحيود بالمجال البعيد لجسم نقطي (نجم مثلاً أو في حالتنا الراهنة أية نقطة على القناع) شدة نمط للصورة ممثلة ببقعة ضوئية (Airy disk). للدالة شدة عظمى في المركز، وعرض محدد وشدة اهتزازات تتناقص عند الابتعاد عن الشدة العظمى المركزية. يتم تحديد معيار رايلي في استبانة نجمين ضمن مجال تلسكوب بحيث تقع النقطة ذات الشدة العظمى لأحد النجمين على الأقل على أول نقطة ذات الشدة الدنيا للبقعة الضوئية (Airy Disk) للنجم الثاني. إن قطر البقعة الضوئية لجسم نقطي (Point object) يعطى كما يلي:

$$D = 1.22\ \lambda f/d. \quad (2.1)$$

حيث f هو البعد البؤري للعدسة، d هو قطر العدسة، و λ هو الطول الموجي للضوء المستخدم. يتم عادة تمثيل ذلك كاستبانة للنظام. يمكن أيضاً كتابة ذلك كما يلي:

$$0.61\lambda/NA \quad R = 1.22\lambda f/d = 1.22\lambda f/2f\sin\alpha = 0.61\lambda/\sin\alpha = \quad (3.1)$$

حيث α هي زاوية التقارب (Convergence angle) للعدسة (d/2f)، و NA الفتحة العددية للعدسة ($\sin\alpha$). تؤخذ هذه المعادلة للحصول على استبانة تقريبية لأنظمة الإسقاط الليثوغرافي بدون تبريرات مفصلة. وتكتب المعادلة بشكل عام بالنسبة إلى الثابت k_1 على الشكل التالي:

$$R = k_1\lambda/NA \quad (4.1)$$

على الرغم من أن هذه المعادلة هي مجرد تمثيل تقريبي لأداء نظام ليثوغرافي، إلا أنها تؤمن بعض التمعن في الظاهرة. ولا يتوقع أن تكون الاستجابة اللاخطية للعين (أو الفوتوغرافية السلبية) مشابهة لاستجابة المادة الممانعة الضوئية. وكما لاحظنا، تتغير استجابة (تباين) المادة الممانعة للضوء بشكل كبير من مادة إلى أخرى. لذلك لا يمكن أن يؤخذ معيار رايلي أعلاه كمعادلة عامة، وإنما كدليل فقط.

عملياً، القيمة التجريبية للثابت k_1 باستخدام مادة ممانعة للضوء ذات تباين عالٍ إلى حدٍّ ما (DNQ) هي حوالى 0.8. وفي صناعة الدارات المتكاملة، فإن قيمة k_1/NA، كانت ولغاية الآن، مقدرة تقريبياً بواحد، الأمر الذي طور مبدأ عاماً بأنه لا يمكن طباعة الملامح التي هي أصغر من الطول الموجي للضوء المستخدم في طباعتها.

في المعادلة 4.1 أعلاه ثلاثة عوامل يمكن التعامل معها لتحسين الاستبانة. وهذه في الحقيقة، حقيقة ما حصل في صناعة الدارات المتكاملة خلال العقود الأخيرة وهي القوة التكنولوجية الدافعة باتجاه "قانون مور" (Moore's Law). تنص المعادلة على أنه يمكن تحسين الاستبانة باستخدام طول موجة أقصر وعدسات ذات فتحة عددية أكبر. وتاريخياً، تم تقصير الأطوال الموجية ضمن الطيف فوق البنفسجي لتحسين الاستبانة. وقد انتقيت الأطوال الموجية المستخدمة في الإضاءة على أساس توافر مصدر الضوء الملائم. ففي البداية، استخدام مصباح قوسي زئبقي Mercury Arc Lamp وتم ترشيحه (Filtered) للحصول على عرض نطاق خرج ضيق. كان ذلك ضرورياً من أجل تصميم بصريات الإسقاط ضمن الإجراءات المحدودة نتيجة الحيود. ويمكن تعويض العدسات عند طول موجي معين بحيث تكون كاملة الأداء. وهكذا، يمكن تصحيح تأثيرات مبدأ الزيوغ "Aberrations" (لوني، كروي) وتكون استبانة الصورة محدودة فقط بالحيود. تنتج مصابيح القوس الزئبقية انبعاث قوي عند أطوال موجية 435 nm (G-line) و 365 nm (I-line). وفي كل مرة يتم فيها استخدام طول موجي جديد، يجب إعادة صياغة (Reformulate) المادة الممانعة الضوئية لتحقيق أمثل أداء. المصدرين G-Line و-I Line كانا وما زالا يستخدمان مع المواد الممانعة نوع DNQ.

لكي نحصل على أطوال موجية أقصر ونبقي على شدة (Intensity) عالية، تستخدم الآن مصادر مبنية على الليزر. النوع الأول الذي استخدم بشكل واسع كان ليزرات الاستحثاث KrF (KrF Excimer Lasers) التي تبث بقوة عند 248 nm. ويمكن تغيير الغاز في الليزر (مع بعض التعديلات الأخرى) إلى ليزر ArF لإنتاج ضوء عند 193 nm و F_2 عند 157 nm. وعلى الأطوال الموجبة هذه تبدأ المواد البصرية للعدسات والأقنعة تشكل مشكلات، إذ يبدأ الكوارتز العادي التركيبي (الصناعي) (Synthetic) بامتصاص الضوء عند طول موجي دون 248 nm، وعليه تم إدخال مواد أخرى معه كـ CaF_2. وعند 193 nm، يتم استخدام مزيج من السليكا المنصهر والـ

CaF_2 في التصاميم البصرية. أما عند 157 nm (ما زالت في طور الأبحاث وفي طور التطور خلال كتابة هذا الكتاب)، فإن الكوارتز يكون شديد الامتصاص، الأمر الذي يستدعي استخدام المواد CaF_2 أو MgF. إن الصعوبة الأساسية مع مواد كـــ CaF_2 هي الانكسار البصري الثنائي (Optical birefringence) (عدة خصائص في التركيز البؤري عند استقطابات مختلفة). وهذا يضيف مزيداً من التعقيدات للتصاميم البصرية. كذلك، لكل طول موجة من هذه الأطوال الموجية الجديدة، هناك حاجة إلى مادة كيميائية ممانعة ضوئية جديدة. يستخدم كل طول موجة من هذه الأطوال الموجية طريقة تضخيم كيميائية للمواد الممانعة لانجاز حساسية عالية واستبانة جيدة. ولكن السلاسل الفقرية (Backbones) للبوليمير، مانعات الذوبان، والمواد المولدة للحمض- الضوئي تختلف في كل حالة نتيجة الفروقات في الامتصاص البصري. فرضياً، عند 175 nm، تصبح جميع المواد الهيدروكربونية شديدة الامتصاص فلا يمكن استخدامها في طبقة واحدة من المادة الممانعة الضوئية. ولقد أجريت استقصاءات، عند هذا الطول الموجي، على المواد المبنية على الفلوروكربونات (Fluorocarbon) لأنها شفافة بشكل أو بآخر. أما ما بعد الـــ 157 nm (أي ألأطوال الموجية الأقل) فتتوفر إمكانية الحصول على بعض مصادر الضوء، ولكن أيّاً منها لم يبرز بشكل فاعل إلى حدّ الآن. وعند هذه الأطوال الموجية، يجب على الأنظمة البصرية أن تستخدم مرايا بدل العدسات بغية تفادي الامتصاص الزائد للضوء. وتبقى مواد القناع والمادة الممانعة الضوئية تشكل من جديد مشكلة جدية.

لقد أظهرت الفكرة الخاصة بتخفيض الطول الموجي وزيادة الفتحة العددية نجاحاً، ولكن على حساب تناقص العمق البؤري (DOF) (Depth of Focusing)، وبالتالي متطلبات لا مفر منها في ما يتعلق بالاستواء وتسطح الرقاقة. من جديد، لا بد من الاقتباس من لورد رايلي، فإن العمق البؤري تمّت نمذجته كانحراف في موقع السطح البؤري الذي يتسبب بانزياح الطور بـــ $\lambda/4$ بين الشعاع المركزي وأحد الأشعة عند طرف العدسة (الفتحة العددية). وهنا تؤدي عملية هندسية بسيطة إلى المعادلة التالية:

$$DOF = \pm 0.5\lambda/(NA)^2 = \pm k_2\lambda/(NA)^2 \qquad (5.1)$$

من الناحية التطبيقية، يتم تحديد العامل k_2 تجريبياً، ويمكن أن يختلف عن 0.5. مع ذلك، فإن ربط العمق البؤري (DOF) بالطول الموجي والفتحة العددية يبقى يتبع

المعادلة البسيطة أعلاه. وكمثال على تقانة الـــ CMOS عند 250 nm (حوالى عام 1997 – في عهد نينتاندو 64)، تم إنجاز الليثوغرافيا مع إضاءة بالـــ DUV عند 248 nm وفتحة عددية حوالى 0.6، التي أدت إلى عمق بؤري نظري حوالى 300 nm. لقد تطلب ذلك أن تكون الركيزة مستوية ومسطحة عند هذا الحد عبر مجال التعرض (عادة حوالى 25 mm × 25 mm)، وهو مطلب صعب جدّاً. لذلك، ومع أن الأطوال الموجية الأقصر والفتحات العددية الأكبر توفر استبانة محسنة، إلا أن متطلبات الاستواء تصبح قاسية وصعبة.

تؤثر موسطات سيرورة الليثوغرافيا، كجرعة التعرض، والتركيز، مباشرة في نوعية الصورة الليثوغرافية وعرض الخط (Linewidth) المطبوع، ويمكن أن يقترنا بطريقة معقدة. وتجرى من الناحية التطبيقية، تجارب التعرض المركز (Exposure focus) لتحديد أفضل تركيز وأفضل جرعة لحجم الملمح المرغوب به. بالإضافة إلى ذلك، يمكن تحديد تحمل التركيز والجرعة بقياس عرض الخطوط لكل دمج (Combination) بين التركيز والجرعة وتحديد أي دمج يؤدي إلى قياسات للملمح تكون ضمن التغيرات المسموحة للجهاز المنوي تصنيعه (عادة ±10% للدارات المتكاملة). ويسمى جزء **المصفوفة** الذي ينتج الملامح ضمن المواصفات أحياناً بــــــ "سيرورة الشباك" (Process window) وفي هذه الطريقة، يمكن تحديد العمق البؤري المستخدم. ويعتمد ذلك على عدة موسطات من ضمنها تباين المادة الممانعة، وعرض الخط المطلوب، والفتحة العددية، وترابط (Coherence) مصدر الإضاءة، وعوامل أخرى.

3.1.ج. تقانات تحسين الاستبانة في ليثوغرافيا الإسقاط البصري

Resolution enhancement technologies in optical projection lithography

يتم في الغالب إطلاق توصيف مبسط على حدود استبانة الليثوغرافيا على أنها مساوية للطول الموجي الناتج من الحيود. غير أنه تمَّ بالفعل تمديد أداء الليثوغرافيا إلى حجوم عيّنات تقل بكثير عن الطول الموجي للضوء الساقط، عبر تقانة تحسين الاستبانة (Resolution Enhancement Technology RET). فهناك العديد من تلك الطرق، ولكن كلّاً منها يهدف أساساً إلى تخفيض القيمة الفعالة للمعامل k_1 في المعادلة 4.1 أو التأثير في قيمة k_2 في المعادلة 5.1 (بعض الأحيان لتحسينه، وبعض الأحيان لجعله

أسوأ). ويمكن تصنيف الـ RET وفقاً إلى أي جزء من نظام الليثوغرافيا يبدو متغيراً مثل: المادة الممانعة، القناع، أو أداة التعريض.

إحدى أكثر الطرق مباشرة للـ RET هي تحسين أداء المادة الممانعة. ففي الصور المحدودة بالحيود، يكون تضمين شدة الصورة الواقعة على المادة الممانعة هو فعلياً أقل من واحد. وهذا يعني أنه إذا كانت نسبة سطوع الجزء المعروض من الصورة 100%، فالأجزاء المعتمة فيها ليست معتمة تماماً، ولكن يمكن أن يكون لها نسبة بسيطة من سطوع المناطق الساطعة. النتيجة لهذا النوع من نمط الشدة على مادة ممانعة ذات تباين عالٍ (انظر الشكل 2.1 أ) يمكن أن يكون محبذاً، إذا لم تتخطَ أدنى شدة في الصورة عتبة الجرعة والشدة القصوى والمساوية لجرعة التنظيف (Clearing dose). بهذه الطريقة، يمكن لصورة مع شدة تضمين متواضعة فقط أن تنتهي بنمط لمادة ممانعة ضوئية مع 100% تضمين. وهذا يعني أن تصبح المادة الممانعة منظفة بشكل كامل في المناطق المعرضة وتبقى على سماكتها الأولية في المناطق المعتمة. لذلك للحصول على تباين مادة ممانعة عالٍ، يتطلب الحصول على تضمين صورة أقل لأجل تكوين بنية ذات تضمين كامل. وبذلك يمكن تخفيض وبشكل ملموس القيمة الفعالة لـ k_1 (لها تأثير ضئيل في k_2). تم استغلال هذه الفكرة في صناعة الدارات المتكاملة لتسمح في صنع ملامح لها تقريباً نصف الطول الموجي، ولكن تميل لتعمل بشكل أفضل من الملامح المعزولة (كبوابات الترانزستور) مقارنةً بالملامح الموضبة بشكل أضيق، لأن دالة انتقال التضمين (Modulation Transfer Function) (MTF) المحددة بالحيود هي أكبر للملامح المعزولة منها للملامح الكثيفة.

طريقة أخرى للـ RET عبر المادة الممانعة للضوء هي التصوير السطحي للمادة الممانعة. في هذه المواد (أو أنظمة المواد) تحصل سيرورة تكوّن الصورة فقط عند أو بالقرب الشديد من سطح المادة الممانعة وليس داخل ثخانتها. بهذه الوسيلة، يُستهلك جزء من كامل الخطأ الناجم عن العمق البؤري ضمن المادة الممانعة تاركاً جزءاً منه فقط متوافراً لبقية أجزاء السيرورة. يمكن أن يؤدي ذلك إلى تحسينات ظاهرية في أداء الطباعة والاستبانة. إلا أن السلبية العامة لهذه الطريقة هي الحاجة إلى انتقال النمط اللاحق. هذا وتطرح متطلبات السماكة للمادة الممانعة عادة في الخطوة التالية عند معالجة الجهاز كالتتميش أو الزرع الأيوني. وإن معظم السيرورات تتطلب ملامح مادة ممانعة تكون سماكتها جزءاً مهماً من المايكرون، وبذلك تنتقل الصورة التي حملت إلى السطح عبر

سماكة المادة تحتها قبل الخطوة التالية في المعالجة. ينتج من هذه الخطوة في الانتقال تعقيدات إضافية، وعيوب، وأخطاء في عرض الخط. لهذه الأسباب، لم يتم تبني التصوير السطحي بشكل واسع في التصنيع.

إن العديد من صيغ RET حُمِّلت على القناع. ويقع ذلك عادة ضمن فئتين: تعديلات في هندسة الملامح وتعديلات في طور الضوء المار عبر القناع، كذلك الأمر بالنسبة إلى اتساعه (أو بدمج الاثنين معاً). النوع الأكثر شيوعاً في تحسين الشكل يعود إلى تأثير التصحيح البصري القريب (Optical Proximity Correction)[2](OPC). يمكن استخدامه في توجيه بعض مخارج الاستبانة المحدودة بالحيود في بعض الحالات (و/أو سيرورة الشبّاك المخفضة). يفسر الشكل الأبسط (1-D) حقيقة أن للملامح دالات انتقال تضمين (MTF) مختلفة، وأنها تطبع بعدة قياسات اعتماداً على كونها إما معزولة (أي، بوابات الترانزستور)، وإما بأنماط كثيفة (أي، خلايا الذاكرة). ويتم التعويض عن ذلك بكل بساطة، بتغيير قياس الملامح على القناع لكي "يعوّج" النمط بحيث تأتي الصورة النهائية المطبوعة مع جميع قياسات الملامح صحيحة، بغضّ النظر عن مجمل كثافة النمط المحلي (التقارب البصري Optical proximity). إن المستوى التالي من التطور (Sophistication) (2D) يتم بإضافة خطوط صغيرة "الذنابة" (Serifs) أو ملامح إضافية لتعويض تدوير زوايا المربعات بواسطة الحيود. تميل الشدة المضافة بالقرب من زوايا الملمح إلى جعل الزوايا حادة، وإلى جعل الملامح في الصورة النهائية أكثر مشابهة لملامح القناع. من مساوئ هذه الطريقة هي إضافة المزيد من التعقيدات والتكلفة للأقنعة. يمكن لملامح الخطوط الصغيرة (الذنابة) المضافة أن تضاف بشكل واضح إلى حجم البيانات المطلوبة لتوصيف القناع، ولزمن نقش القناع المكون لنظام الحزمة الإلكترونية، ولزمن معاينة العيوب. في نهاية الأمر، تستخدم تقانة تأثيرات التصحيح بالتقارب البصري OPC الثلاثية الأبعاد (3D) نماذج مبنية على حلول كاملة لمعادلات ماكسويل في سطح الصورة، لتعويض جميع اعوجاجات الملامح الناتجة من الحيود. وهذه الطريقة تقتضي إجراء حسابات متعبة وتضيف تكاليف هائلة للقناع.

بالإضافة إلى اتساع معلومات الصورة، يمكن أيضاً استخدام الأقنعة لإخفاء معلومات الطور إلى النمط (Pattern) لتحسين أداء الصورة، التي يشار إليها بأقنعة انزياح الطور (Phase Shift Masks PSM). ويطلق بعض الأحيان على النسخة

الأصلية لهذه "كفتحة بديلة لانزياح الطور"، أو لانزياح طور شديد، أو لانزياح طور ليفينسون (Levinson) (نسبة إلى مخترعها)[3] . تم تطوير هذه الطريقة الخاصة لطباعة الخطوط والمساحات الكثيفة. عادة، يكون نمط القناع مكوَّناً من مناطق شفافة ومعتمة على التوالي. في هذه الطريقة، يتم تعديل فتحة من بين فتحتين بحيث ينزاح طور الضوء بـــ 180^o. فعندما يسلط الضوء على القناع، يغير متجه المجال الكهربائي الممثل لاتساع الضوء الخارج من القناع إشارته من منطقة إلى منطقة أخرى نتيجة انزياح الطور في القناع. يدفع هذا التغيّر بالإشارة نمط الشدة (Intensity) (مربع الاتساع) ليتقاطع مع الشدة الصفر في بعض النقاط. في ما يخص الصور عند (أو ما بعد) حدود الحيود المتعارف عليها، سيزيد هذا التقاطع مع الصفر من تضمين الشدة في الصورة، وبالتالي تحسين الاستبانة النهائية. نظرياً، يمكن لعامل تحسين من درجتين أن يتم بهذه الطريقة، ولكن فقط لصف (Array) لا نهائي من خطوط ومساحات متساوية. للأسف، لا تتكون دارات حقيقية من صفائف لا نهائية مع خطوط ومساحات متساوية، ولكن مع ذلك تبقى الفكرة مفيدة مع بعض التعديلات ومع تخفيض الأداء لأنمطة حقيقية. هذا وقد تم استخدام هذه الطريقة لدارات DRAM في تطبيقات محددة. تكتنف مفاهيم التطبيقات العملية صعوبات حول كيفية إنهاء المساحات المزاحة وغير المزاحة عند نهايات الملامح (تدعى بعض الأحيان مشكلة الخريطة ذات الألوان الثلاثة). وكنتيجة، تجرى معظم التطبيقات يدوياً في خلية مبنية أو نمط متكرر. وأنها، غير مطواعة لكي تنفذ بشكل آلي بطرق مبنية على CAD باستثناء طريقة القناعين لمستويات البوابة الموصوفة أدناه.

الطريقة الأكثر عملانية للـــ PSM تستخدم قناعين.[4] في هذه الطريقة، يتم استخدام قناع ثنائي لطباعة مستوى البوابة لدارة مع قواعد تصميم متعارف عليها. بالتالي، يتم استخدام قناع ثانٍ لتعريض نفس نمط القناع من جديد مع نمط انزياح للطور. هذا "التشذيب" بالقناع يعمل على تخفيض حجم البوابات، ويمكنه مبدئياً من تنفيذ عرض خطوط أصغر من نصف تلك المنفذة باستخدام أقنعة تقليدية. يتم إنتاج القناع "المشذب" باستخدام برنامج حاسوبي يقارن نمط مستوى البوابة بنمط قائم على بوابة طبقة أكسيد (ثينوكس) وذلك لتحديد ملامح البوابة في بيانات النمط. يتم بعدئذٍ إنتاج نمط القناع PSM أوتوماتيكياً.

هناك العديد من البدائل الأخرى للـــ PSM من ضمنها ما ندعوه مزيحات الحافة (Rim shifters) حيث توضع مساحات ذات انزياح طور 180^o على حدود الملامح

لتحسين الاستبانة وتوضع مزيحات اللون حيث يستخدم النمط لتضمين الطور (Phase modulation) وذلك لإنتاج أنماط الخط. ويصعب عادة، تطبيق هذه الطرق في استخدامات الدارات الحقيقية، ولكنها أوردت لتوضيح مقدرة هذه الطريقة.

لقد تم تطبيق هذه الطريقة في الآونة الأخيرة على مستوى البوابة لرقاقة معالج إشارة رقمية مكون من ثلاثة ملايين ترانزستور مؤدياً إلى بوابة بأطوال 120 nm باستخدام الليثوغرافيا 248 KrF. يبين الشكل 3.1 صورة مجهرية لذلك. حالياً يقتصر هذا الأسلوب على بوابة الليثوغرافيا لأن البرنامج الآلي يجب أن يكون له أساس منطقي يستند إليه في تحديد أي مناطق لانزياح الطور.

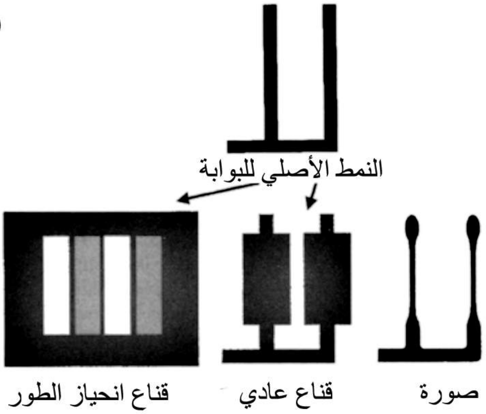
الجانب المهم من نهج قناعي انزياح الطور (Phase Shift Mask – PSM) وغيرها من تقانة تعزيز الاستبانة هو أنه في حين أنها تُحسّن الحد الأدنى لحجم الملمح الذي يمكن طباعته، إلا أنها لا تُحسِّن كثافة الملامح على ليثوغرافيا القناع التقليدي الثنائي.[5] وتحسّن طرق انزياح الطور طباعة الملامح المعزولة مثل البوابات، ولكنها لا تحسّن من حد أدنى المسافة (نصف خطوة) للأنماط. من حيث أداء الدارة المتكاملة(IC) ، بينت أصغر البوابات تحسيناً في السرعة واستهلاك الطاقة في الدارات، لكنها لم تزد من كثافة التوضيب أو من عدد عناصر الدارة في كل رقاقة. أدى ذلك إلى التشعب في خارطة طريق صناعة الدارات المتكاملة على مدى السنوات القليلة الماضية. وقد كان لتطبيقات الذاكرة الدافع بشكل رئيسي وراء التقدم المحرز في الحد الأدنى لنصف الخطوة أو لكثافة عناصر الدارة، واستمرت في اتباع منحى قانون مور مع بعض التسارع نتيجة التحسينات في المادة الممانعة والفتحة العددية. وفي الوقت نفسه، تم تسيير قياسات الحد الأدنى للملمح بواسطة متطلبات سرعة المعالجات الميكروية (Microprocessors) وتابعت منحى أكثر مغامرة. بشكل عام، قياسات البوابة هي حوالى جيل واحد متقدم على كثافة الدارة، أو حد أدنى نصف الخطوة كنتيجة لتقانات تحسين الاستبانة (RET - Resolution Enhancement Technologies).

كما تم أيضاً إدخال تحسينات على أساليب الإضاءة لتحسين أداء الليثوغرافيا. ويعكس حد الاستبانة المعبَّر عنه كمعيار رايلي حقيقة أن الرتبة الأولى لحيود الضوء في القناع يجب أن تلتقط في العدسة لكي يتم نقل معلومات الصورة بواسطة النظام البصري. وتستخدم الإضاءة خارج المحور (Off-axis Illumination OAI)[6] إضاءة مائلة

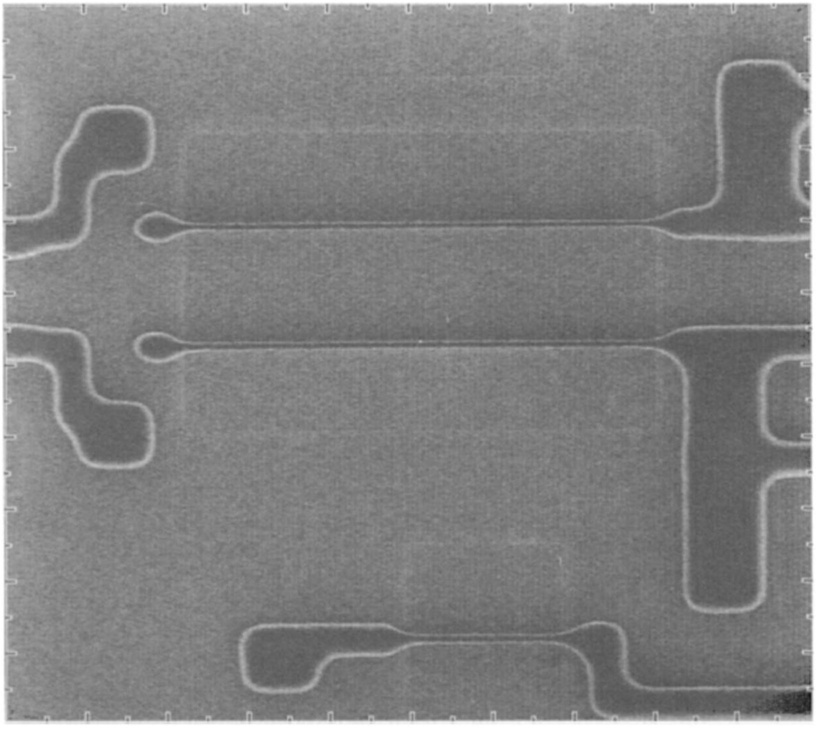
لالتقاط واحد من رتبتي الحيود الأولى بينما يسمح النظام أيضاً بتمرير الرتبة صفر. بعبارة أخرى، يمكن، من حيث المبدأ، مضاعفة أداء الاستبانة لأن فتحة العدسة يجب أن تغطي الآن الرتبة صفر وواحد من رتبتي الحيود الأولى؛ بينما في النظام التقليدي، كانت الفتحة تغطي الفسحة الممتدة من رتبة −1 إلى +1. عملياً، ومع ذلك، فإن هذا الأسلوب محدود بواقع أن الإضاءة يجب أن تكون موائمة لنمط القناع لأن نمط الحيود سيختلف مع اختلاف أنمطة الأقنعة. ولقد اختيرت أنماط إضاءة معينة (التماثل الحلقي أو الرباعي) لأنواع محددة من أنماط الدارة، وذلك لتأكيد أداء ملامح محددة كتباعد خطوط المشابك (Gratings).

يمكن أيضاً تطبيق تقانة تحسين الاستبانة (RET) بالتزامن مع معالجة أو تشذيب المادة الممانعة لإنجاز ملامح معزولة دون 100 nm. في هذه الحالة، يتم تكوين ملامح المادة الممانعة، عادة بشكل خطوط أو نقاط معزولة، باستخدام الليثوغرافيا البصرية مع أي دمج (Combination) للـ (RET) وذلك لتحقيق الحد الأدنى من عرض الخط. فعلى سبيل المثال، يمكن للتباين العالي للمادة الممانعة (المضخمة كيميائياً) المتوافقة مع قناع انحياز الطور PSM طباعة خطوط عند حوالى 100 nm مع بعض الجهد باستخدام ضوء 248 nm (DUV). وعموماً تكون لملامح المادة الممانعة نسبة باعية عالية نوعاً ما، أي أنها أكثر سماكة مما هي عريضة. فإذا كان مسموحاً فقدان بعض من سماكة المادة الممانعة، فإن ملامح المادة الممانعة يمكن أن تخضع لتنميش متناح (Isotropic) جاف أو رطب من شأنه أن يقلل من ارتفاع وعرض الملامح. بصورة متزامنة إذا بدأ أحدهم بخطوط عرض 100 nm للمادة الممانعة بسماكة 400 nm، كنقطة انطلاق، بعد ذلك يمكن استخدام هذا التنميش أو التشذيب لتخفيض عرض الخط إلى 60 nm، على سبيل المثال، عن طريق تنميش 20 nm من كل من جانبي الخط ومن الأعلى . وستكون الخطوط الناتجة بعرض 60 nm وبسماكة 380 nm. في بعض الأحيان، تحدد الإجهادات المتبقية في المادة الممانعة للضوء من مدى فعالية التشذيب. فإذا كانت الخطوط مشذبة كثيراً، يمكن أن يسبب لها الإجهاد عدم الترقق أو التعثر. وهذه على الرغم من ذلك، طريقة فعالة وبسيطة لتمديد الليثوغرافيا البصرية إلى أبعد من الحدود المتعارف عليها والممكنة. إن الصعوبة الرئيسية في هذا الأسلوب التصنيعي هو إمكانية توحيد وإعادة استنساخ عملية التتنميش بالترافق مع التشذيب، لكن الطريقة استخدمت على نطاق واسع في التطبيقات البحثية، وفي صناعة أعداد صغيرة نسبياً من الأجهزة النانوية.

(أ)



(ب)



الشكل 3.1 (أ) تقانة انحياز الطور للقناع المزدوج PSM . يتم تعديل النمط الأصلي للبوابة لإنشاء قناع ذي انزياح طور، و قناع "مُشذِّب". يُكّون قناع انزياح الطور خيطاً رفيعاً نتيجة للتعرض ويحدد القناع المشذِّب الملامح المتبقية. (ب) التصوير الميكروي (Micrograph) بواسطة مجاهر المسح الإلكترونية (SEM) لرقاقة DSP مع بوابات 120 nm مطبوعة مع ليثوغرافيا 248 nm DUV وتقانة انزياح طور للقناع المزدوج PSM . كان القياس الأصلي للبوابة 250. nm

د.3.1 الليثوغرافيا بالأشعة فوق البنفسجية المتطرفة

Extreme ultraviolet lithography (EUV)

من حيث المبدأ، الليثوغرافيا بالأشعة فوق البنفسجية المتطرفة (Extreme Ultraviolet Lithography-EUV) هي امتداد منطقي لليثوغرافيا الضوئية بأطوال موجية قصيرة جداً (14 nm −10 nm) من ضمن طيف الأشعة السينية اللينة (soft X-ray spectrum) [7]. إن تمديد الليثوغرافيا الضوئية التقليدية لأطوال موجية دون F_2 Excimer (157 nm) تمثل إشكالية بسبب الامتصاص في عناصر الانكسار. كما أنه من الصعب جداً تصميم وبناء الأنظمة البصرية العاكسة مع فتحات عددية كبيرة إلى درجة تسمح بالطباعة عند، أو دون الطول الموجي لمصدر الإضاءة. إن فكرة الليثوغرافيا فوق البنفسجية المتطرفة هي باستخدام فتحة عددية صغيرة للأنظمة البصرية العاكسة عند أطوال موجية أقصر بكثير من أبعاد الدارة. إن هذه التوافقية بين الفتحة العددية الصغيرة مع الأطوال الموجية الصغيرة (مقارنة بقياسات الملامح المنوي طباعتها) يسمح في وقت واحد إنجاز استبانة عالية، وعمق بؤري كبير. على سبيل المثال، يمكن للنظام فوق البنفسجي المتطرف مع طول موجي 14 nm وفتحة عدديه 0.1 أن يؤدي الى استبانة 100 nm وعمق بؤري 1 ميكرون (على افتراض عامل k_1 حوالى 0.7، وهو محافظ عليه). تستخدم العناصر العاكسة في المرايا البصرية فوق البنفسجية المتطرفة (EUV) مرايا متعددة الطبقات (Bragg) لإنتاج انعكاسية تصل إلى ما يقرب من 70٪ عند 14 nm. تتكون المرايا من طبقات عديدة متناوبة (~ 80) من مواد مختلفة (على سبيل المثال، موليبدينم Mo وسليكون Si). ويتسبب عدم المواءمة في معامل الانكسار عند كل طبقة بينية إلى انعكاس ضعيف للأحزمة فوق البنفسجية المتطرفة. أما إذا كانت الطبقات مصنعة بسماكة معينة صحيحة، يحصل تداخل بنّاء للأحزمة فوق البنفسجية المتطرفة مسبباً انعكاساً صافياً قوياً (فقط عند طول موجي واحد معين). والقناع في النظام فوق البنفسجي المتطرف هو أيضاً عاكس ويستخدم نفس النوع من متعدد الطبقات. يُستخدم المصدر القائم على البلازما أو السنكروترون (المسرع التزامني) إلى إسقاط الضوء على القناع الذي تم إعطاؤه صورة على الرقاقة المطلية بالمادة الممانعة بواسطة نظام من المرايا مع عامل تخفيض (Reduction Factor) مقداره أربعة. تتطلب الأنظمة البصرية مرايا مع تفاوتات في الاحتمال لم يسبق لها مثيل فيما يتعلق بالشكل والإنهاء. وهذا يعني أن يكون شكل المرآة صحيحاً وسطحها ناعماً. المواصفات هي في الانجستروم، وفي بعض الحالات تصل الى

مدى دون الانجستروم، مما يشكل تحديات جدية في تصنيع المرآة، والطلاء، والتركيب. تم تصنيع الأقنعة عن طريق ترسيب طلاء متعدد الطبقات على رقاقة من السليكون العارية أو أي ركيزة أخرى مسطحة. ثم يتم ترسيب طبقة ماصة، ومن ثم نمذجتها لإكمال القناع. أكثر المخارج جدية لأقنعة فوق البنفسجية المتطرفة هي بتكوين طلاءات متعددة الطبقات عبر قناع عار بدون عيوب. حتى مع وجود عيوب صغيرة جداً في متعدد الطبقات (30 أنجستروم)، يمكن أن تتم طباعة ملامح غير مرغوب فيها على الرقائق.

يتم امتصاص الأشعة فوق البنفسجية المتطرفة EUV بقوة من قبل معظم المواد عند نطاق ضيق جداً، عادة بين 20 nm و 50 nm. ويتوجب على طبقات المواد الممانعة اللازمة في عملية معالجة الدارات المتكاملة أن تكون سماكتها ما يقرب من واحد ميكرون. بالتالي يتطلب ذلك نوعاً من طريقة للتصوير بالفوق البنفسجي المتطرف. يختلف ذلك كثيراً عن الممارسة الحالية لطبقات سميكة وحيدة من المادة الممانعة، ويطرح ذلك الكثير من التحديات كما وضّح سابقاً.

3.1 هـ. الليثوغرافيا بالأشعة السينية القريبة

X-ray proximity lithography

تستخدم الطباعة بالأشعة السينية القريبة X-ray proximity الطاقة العالية لفوتونات الأشعة السينية للتغلب على حدود الاستبانة التي تفرضها الحيود في الطباعة القريبة[8]. ووفقاً للمعادلة 1.1، فإن استبانة ملامح الليثوغرافيا تتناسب مع الجذر التربيعي لحاصل ضرب الطول الموجي للأشعة الساقطة والفجوة بين القناع والرقاقة. من السهل الحصول على استبانة في نطاق 100 nm مع طاقة أشعة سينية بالـ keV وفجوات بقياس الميكرون. إن هذه التقانة جذابة في بساطتها. ويمكن لمصادر الأشعة السينية أن تكون أنظمة بسيطة لهدف من النحاس أو سنكروترونات إلكترونات (Electron Synchrotrons) لتدفقات أعلى (وانتاجيات).

لم تلق ليثوغرافيا الأشعة السينية تبنياً على نطاق واسع في التطبيقات التكنولوجية، على الرغم من أمثلة عديدة لأداء مثير للإعجاب لهذه الليثوغرافيا. تتعلق القضايا الرئيسية لليثوغرافيا الأشعة السينية بالقناع.

تُشكل أقنعة ليثوغرافيا الأشعة السينية عادة بغشاء ذي عدد ذري منخفض نسبياً (ضمن بعض الجهد للحفاظ عليه مسطحاً) كالسليكون، ومواد ماصة للأشعة السينية ذات عدد ذري كبير مثل الذهب أو نيتريد التنتالوم. ويتم تصنيع الأقنعة العارية (Blanks) بترسيب الغشاء والطبقات الماصة على رقاقة من السليكون كركيزة؛ ثم يتم إزالة الركيزة بتنميش الجهة الخلفية في المنطقة المراد نمذجتها. وتقام إجرءات التنميط بطريقة مماثلة لتلك التي استخدمت في الأقنعة الضوئية ما عدا أن التنميط يتم دائماً بواسطة حزمة من الالكترونات، ويتم نقل التنميط بالتنميش الجاف. يمكن أن تكون معاينة العيب بصرياً، أو أن تكون مبنية على حزمة من الإلكترونات. يتم إنجاز إصلاح العيوب باستخدام حزمة أيونات مركزة للإزالة بالرشرشة أو بترسيب أيوني–مستحث Ion-induced (في هذه الحالة يتم ترسيب معادن مثل البلاتين).

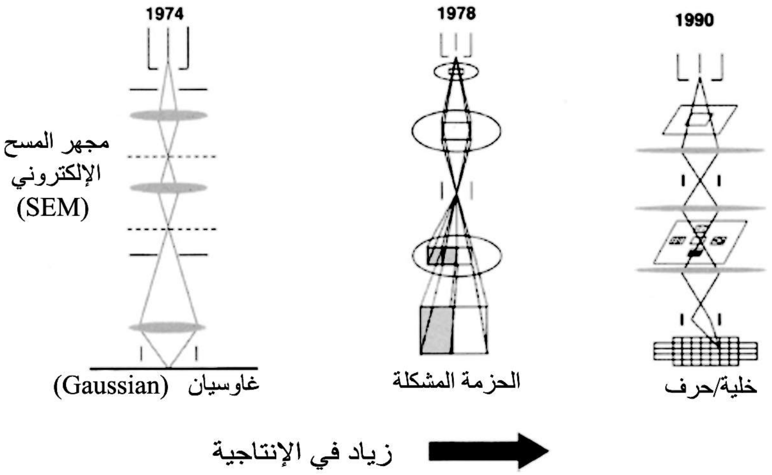
إن ليثوغرافيا الأشعة السينية هي تقانة طباعة ×1. وبالتالي، فهي لا تتمتع بميزة تخفيض كل من قياس الملمح والعيب أثناء الطباعة. وإن الجانب الأكثر صعوبة من الناحية التقنية في ليثوغرافيا الأشعة السينية، أو أي طريقة ×1، هو في صناعة القناع. وإن جميع المواصفات لحجم الملمح، وتغيرات عرض الخط، وقياس العيب، هي تقريباً 4 مرات أصغر من المواصفات المطابقة في حالة الطباعة بطرق التخفيض. كانت صناعة القناع السبب الرئيسي للاستخدام المحدود في ليثوغرافيا الأشعة السينية في مجال التصنيع، ولكنها تستخدم في مختبرات البحوث نسبة إلى بساطتها المتأصلة.

4.1. ليثوغرافيا الحزمة الإلكترونية Electron beam lithography

لقد استخدمت لفترة طويلة طريقة الطباعة بواسطة الحزم الإلكترونية لإنتاج ملامح صغيرة، وهي تعتمد أساساً على التقانة المتطورة لمجاهر المسح الإلكترونية. من إحدى الإشارات الأولى لهذه الفكرة تم اقتراحها في حديث بعنوان "هناك الكثير من الغرفة في القاع"، الذي قدمه ريتشارد بي فاينمان في اجتماع الجمعية الأمريكية الفيزيائية في كانون الأول/ديسمبر 1959 (كثيراً ما يستشهد به على أنه أول إفصاح عن تقانة النانو)[9] . في هذا الحديث، أصدر فاينمان تحديه الشهير بإدخال نص مكتوب من صفحة على رأس دبوس (يعادل ذلك ما يقرب من 100 nm من حجم الملمح). لقد تكهن أنه يمكن تعديل المجاهر الإلكترونية لهذه المهمة، على الرغم من أنه حذر من أن هذه التقانة ربما تكون بطيئة جداً بسبب تأثيرات شحنة الفضاء (التنافر المتبادل).

4.1 .أ. الطباعة المباشرة بليثوغرافيا حزمة الإلكترونات
Direct write electron beam lithography

أقدم شكل للطباعة المباشرة بليثوغرافيا حزمة الالكترونات DWEB (Direct Write Electron Beam Lithography) استخدمت مباشرة مجاهر المسح الإلكترونية (Scanning Electron Microscopes SEMs) للطباعة، إما بالتحكم بواسطة جهاز كمبيوتر أو بواسطة بقعة متطايرة Flying spot لماسح ضوئي لنقل نمط المعلومات.[10] واليوم، تم تعديل العديد من مجاهر المسح الإلكترونية (SEMs) في المختبرات واستخدمت على نطاق واسع لهذه المهمة. تستخدم هذه الأنظمة الحزمة الصغيرة (nm 10 أو ما شابه ذلك) التي أنتجها المجهر لتعريض مادة ممانعة حساسة للإلكترونات. ويشار في بعض الأحيان الى هذه الأنظمة على أنها أنظمة حزمة غاوسية (Gaussian beam systems)، وذلك بسبب شدة سيماء الحزمة الالكترونية Profile.



الشكل 4.1 حزمة غاوسية، وحزمة مشكلة، ومخططات DWEB للإسقاط.

يظهر الرسم التخطيطي لهذا النظام في الشكل 4.1. في هذه الحالة، يمكن لمصدر الإلكترونات أن يكون نتيجة انبعاث كهروحراري من خويط Filament أو نتيجة الانبعاث المجالي لرأس الكتروني (Field Emission Tip). الإلكترونات المنبعثة من المصدر تم تركزيها وتشكيلها على شكل بقعة مع مخطط جانبي تقريباً ذي شكل غاوسي

من خلال سلسلة من العدسات المغناطيسية والفتحات (التي تحد من التيار والتي تحدد الفتحات العددية للعدسات). تستخدم الأنظمة أيضاً لوحات كهروستاتية و/أو ملفات انحراف مغناطيسي لحرف الحزم (يمكن أن تستخدم أيضاً لتصحيح اللانقطية (Astigmatism). عموماً، يتم استخدام حارفة واحدة ضمن عمود الإلكترون لإيقاف وتشغيل وتبييض الحزمة في الأوقات المناسبة، بينما يتم استخدام حارفة ثانية أو حارفات لمسح الحزمة عن العيّنة. خلال التنفيذ الأبسط، يتم مسح الحزمة بنمط متوازٍ، في حين أن الحزمة المبيضة تشغل الحزمة وتوقفها وفقاً للمدخلات البيانية (صورة نقطية Bitmap) لإعادة إنتاج الصورة في المادة الممانعة (يشبه إلى حد كبير مجموعة جهاز التلفزيون التي تجعل حزمة من الإلكترونات تمسح "البكسلات" الفسفورية لإعطاء صورة). يقتصر مسح حزمة الإلكترونات للعيّنة عند مسافات صغيرة (من 100 nm الى 1000 nm) بسبب الزيوغ (Aberrations) والتشوهات التي أدخلتها مجالات الانحراف. لذلك، لتغطية كامل العيّنة مع أنماط، يتم استخدام توليف بين تحريك العيّنة ميكانيكياً وحرفها الكترونياً. هناك العديد من المخططات التي استخدمت لتحقيق ذلك. وتستخدم بعض الأنظمة التغذية الاسترجاعية لحارفات الحزمة استناداً إلى الخطأ في موقع العيّنة (المقاس بواسطة مقاييس التداخل البصري) وذلك لإنتاج أنماط متماسكة على مساحة واسعة "والمخيطة "Stitched" مع بعض نتيجة مجالات انحراف الحزمة الفردية.

تستخدم البصريات الإلكترونية في أنظمة الطباعة الليثوغرافية العدسات المغناطيسية لتركيز وتشكيل حزمة الإلكترونات. المساهمون الأساسيون في القطر النهائي للحزمة هم عادة صورة المصدر الفعال (يستخدم عادة التصغير Demagnification لتصغيرها إلى الحد الأدنى)، والزيغ اللوني (انتشار طاقة الحزمة يؤدي إلى بؤر مختلفة لكل جزء من توزع الطاقة من المصدر)، والزيغ الهندسي (كروية في المقام الأول)، وتأثيرات شحنة الفضاء (التنافر الكهربائي المتبادل بين الإلكترونات). ويفترض عادة بالمساهمين في حجم البقعة النهائية أن يضافوا على شكل تربيع (Quadrature). غير أن القطر الصافي للحزمة قدّر على أنه الجذر التربيعي لمجموع مربعات كل مساهم (وهذا ليس بالضبط صحيحاً، ولكنها تعطي عادة تقديرات معقولة). يميل حجم معاملات الزيغ إلى أن يكون كبيراً جداً مقارنةً بتلك المعاملات في البصريات الضوئية لأنه من الصعب القيام بالتصحيحات التي يمكن القيام بها مع العدسات الزجاجية (الكوارتز). ويزداد الزيغ اللوني المحوري خطياً مع حجم فتحة الحزمة (الفتحة العددية لنظام العدسة)، وتزداد الزيوغ الهندسية مع مكعب الفتحة. كما يزداد إجمالي تيار الحزمة الساقط على العيّنة مع

مربع قياس الفتحة (المساحة). وفي جميع الأحوال تميل تأثيرات شحنة الفضاء إلى أن تتدرج مع قانون للقدرة في تيار الحزمة. حيث تعتمد قيمة الأس Exponent على الشكل الهندسي لعمود الإلكترونات. والأسات هي دائماً إيجابية وتنتهي بتأثيرات أكبر لشحنة الفضاء (وأحجام البقع) لتيارات حزم أكبر. تعتمد تفاعلات إلكترون – إلكترون وتأثيراتها في الحزمة بشكل أساسي على عدد الإلكترونات الموجودة (التيار)، ومدى قربها من بعضها البعض (كثافة التيار، نقاط مقطع Cross-over الحزمة)، ومقدار الزمن الذي تستغرقها في العمود (طاقة الحزمة).

في النهاية، فإن الوقت اللازم لتعريض غشاء المادة الممانعة يتدرج مع حساسية تلك المادة وإجمالي تيار الحزمة الساقط على العيّنة. وتؤدي هذه العوامل مجتمعة إلى ما يعرف بالتخلص من حجم الحزم واستبانة الفضاء. يمكن الحصول على بقعة بأحجام أدق وباستبانة أفضل فقط عند تيارات حزم منخفضة (فتحات صغيرة)، ويجب أن تتعايش مع أزمنة التعرض الطويلة المترافقة معها. تفاصيل طرائق المسح بالحزمة، وتشكيل البقعة، والإسقاطات العلوية (Overheads) وغيرها بإمكانها، وعليها، أن تقوم بالتأثير في الزمن الصحيح للطباعة، ولكن يمكن الحصول على حد أقصى لسرعة الطباعة من خلال الأخذ بعين الاعتبار إجمالي تيار الحزمة (معبّراً عنها بالأمبير أو بالكولومب في الثانية الواحدة (C/s)) مقسوماً على حساسية المادة الممانعة (معبّراً عنها في بالكولومب لكل سنتيمتر مربع (C/cm^2)). عادة، حزم التيارات لأنظمة حزم غاوسية في نطاق النانوأمبير (nA) (أو أقل) وحساسيات المادة الممانعة بضع مايكروكولومب\سم^2 ($\mu C/cm^2$). لذلك، يمكن أن تستغرق عدة ساعات لطباعة نمط باستبانة عالية.

لقد تم تطوير أنظمة الحزمة المشكلة في سبعينيات القرن الماضي لتحسين الإنتاجية عبر الطباعة المباشرة بحزمة الإلكترونات DWEBY [11] . كما هو موضح في الشكل 4.1، يرتطم التيار من المصدر بفتحة التشكيل (عادة مربعة)، ثم يمر من خلال حارف للحزمة، ومن ثم يصور من خلال فتحة تشكيل ثانية. وفي حالة عدم الانحراف، يتم إنتاج حزمة مربعة على الرقاقة (Wafer) مع تيار حزمة كبير نسبياً. يمكن، مع شيء من الانحراف بين الفتحتين، إنتاج مربعات أصغر، وخطوط أصغر، وبقع أصغر مقابل مجموع أقل لتيارات الحزمة. إن كثافة التيار على العيّنة ثابتة تقريباً (يتم ضبط أزمنة التعرض إذا اختلفت عن ذلك). بهذه الطريقة، يمكن طباعة أنماط معقدة بشكل أسرع عن طريق ملء الملامح الكبيرة بمربعات كبيرة (أو بأشكال أخرى). الحد الأقصى لاجمالي

تيار الحزمة لهكذا نوع من النظام هو ربما 1 μA، مع تحسين واضح في بعض الحالات لأنظمة حزمة التيار الغاوسي.

للأسف، لا بد من القيام بتنازلات في البصريات الإلكترونية مما يؤدي عادة إلى استبانة أكثر فقراً (أصغر ملمح قابل للاستخدام) مع أنظمة حزمة مشكلة مقارنةً بأنظمة حزمة غاوسية. لهذا السبب، يتم عمل معظم الليثوغرافيا النانوية باستخدام أنظمة غاوسية بدلاً من حزمة مشكلة، مرة أخرى، كاستبانة متداولة (Trading resolution) للسرعة. لقد تم استخدام أنظمة حزمة مشكلة للدارات العادية (Custom circuits) (حيث تكاليف القناع يمكن أن تكون باهظة)، ولصنع قناع بملامح ذات أحجام أكبر (على الأقل أقنعة تخفيض 4: 1).

إن امتداد أنظمة ليثوغرافيا الحزم المشكلة هي أنظمة حزمة إسقاط خلية أو حرف.12 في هذه الحالة، يتم عمل فتحات على شكل دارة أنماط متكررة (خلايا). وبهذه الطريقة، على سبيل المثال، في رقاقة ذاكرة، يمكن تكرار المناطق المنسوخة بسرعة. كما يمكن استخدام ذلك في عمليات التطوير وعمل النماذج الأولية (Prototyping) ولكن بملامح نسبياً كبيرة الحجم (أكبر من 100 nm)، مع إنتاج متواضع.

4.1 ب. الليثوغرافيا بإسقاط حزمة الإلكترونات

Electron beam projection lithography

التمديد المنطقي التالي لليثوغرافيا حزمة الإلكترونات هي الطباعة بالإسقاط. في هذه الحالة، يتم استخدام قناع لإسقاط صورة لكامل النمط أو على الأقل لجزء كبير منه. إن أنظمة التصوير المستخدمة لهذه الأنظمة تستخدم كثافة تيار منخفضة نسبياً (مقارنةً بأنظمة حزمة غاوس أو تلك المشكَّلة) ومع حزم ذات امتداد أكبر. وينتهي ذلك بتأثير مخفض لشحنة الفضاء التي يمكن أن تسمح بإجمالي تيارات حزمة أكبر من الطرق الأخرى لحزمة إلكترونات. يصبح الحصول على تيارات بعشرات المايكروأمبير مع استبانة 100 nm ممكناً.

إن ليثوغرافيا إسقاط حزمة إلكترونات (Elecgtron Projection Lithography EPL) ليست فكرة جديدة بالكامل[13] فقد تم تطبيقها في الماضي باستخدام تقانة قناع إستنسل (Stencil Mask Technology). في هذه الحالة، يكون القناع عبارة

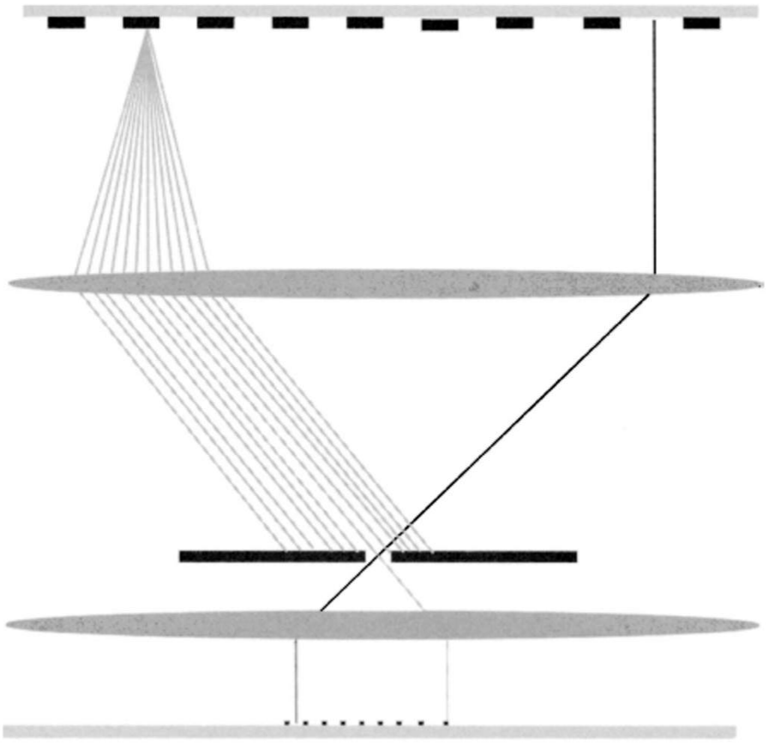
عن غشاء صلب مع ثقوب تمثل النمط (الإستنسل). وهكذا يتم امتصاص حزمة الالكترونات في الأجزاء الصلبة وتمرّ من خلال الثقوب، وبالتالي تنقل النمط للحزمة. إن واحدة من الصعوبات الأساسية في هذه الطريقة هي أن الإلكترونات الممتصة في الإستنسل تراكم كمية كبيرة من طاقتها فيه، الأمر الذي يؤدي إلى تسخين الإستنسل وتشويهه. إن التموضع (placement) الدقيق للصورة يشكل أمر حرج لأية تقانة ليثوغرافية، لأنه يجب وضع ما يصل الى 25 أو أكثر من الطبقات الليثوغرافية لعمل شريحة. عادة لكل طبقة لديها تفاوت تراكبي حوالى ثلث الحد الأدنى من قياس الملمح أو حوالى 23 nm لليثوغرافيا 70 nm. لقد آل تسخين القناع وأخطاء التراكب اللاحقة هذا النوع من التقانة إلى توقف استخدامه على نطاق واسع.

تستخدم ليثوغرافيا إسقاط حزمة الإلكترونات (EPL) الحديثة أقنعة مع تباين للتشتت بغية التغلب على مشكلة تسخين القناع ومتطلبات التعرضات المتعددة لتقانة إستنسل القناع (في حالة طريقة الغشاء المتواصل).[14] وهنالك نهجان لصناعة القناع للـــ (EPL): تشتت الإستنسل والغشاء المتواصل. وتَستخدم أقنعة الإستنسل المتشتت غشاءاً رقيقاً بحيث يكفي لامتصاص فقط جزء صغير من طاقة الحزمة خلال مرورها عبره (تم استخدام رقاقة سليسيوم بسماكة 2 ميكرون لذلك). ويتم عادة استخدام حزمة إلكترونات بطاقات من حوالى 100 keV بحيث تكون هذه الأغشية "شفافة". تتبعثر الالكترونات بعدئذٍ من خلال زاوية صغيرة عندما تمر عبر الغشاء، ولكن لا تُمتص. وتوقِف فتحة إضافية في نظام الإلكترون البصري (Electron Optical System) الإلكترونات المشتتة وتمنعها من الوصول إلى الركيزة (بالنسبة إلى الجزء الأكبر). ويتم تنميط الغشاء بواسطة ثقوب منمشة على شكل أنماط الدارة.

لأقنعة الأغشية المتواصلة EPL (الشكل 5.1)، يكون القناع عبارة عن غشاء رقيق من مادة ذات عدد ذري منخفض (على سبيل المثال 100 nm لـــ SiN) وهو شفاف بالنسبة إلى حزمة الإلكترونات 100 keV. يتم تشكيل النمط في طبقة رقيقة من مواد عالية العدد الذري (على سبيل المثال، 250 أنجستروم من التنغستن) الذي هو أيضاً شفاف لحزمة الإلكترونات، ولكنه يشتت الإلكترونات بقوة أكبر من الغشاء. إن سماكة الطبقة المشتتة هي عادة ثلاثة أمثال طول المسار الحر الوسطي (Mean free path) أو أكثر. بعد المرور عبر القناع، يُنتج التباين في الصورة بواسطة فتحة في المستوى البؤري الخلفي لنظام التصوير الذي يوقف الحزمة المشتتة ويسمح للحزمة غير المشتتة بالمرور.

في الواقع، يمكن لنظام التصوير الضوئي نفسه أن يستخدم إما مع إستنسل مشتت، أو مع غشاء نوع أقنعة EPL.

تتكون حزمة الإلكترونات من خويط إصدار كهروحراري (Thermionic emission filament) تقليدي، ويتم تركيزها بواسطة عدسات مغناطيسية. يتم إسقاط صورة القناع على الرقاقة المطلية بالمادة الممانعة مع تصغير ×4 (4×demagnification).



الشكل5.1 رسم تخطيطي لليثوغرافيا بالإسقاط الإلكتروني التي تستخدم تباين التشتت.

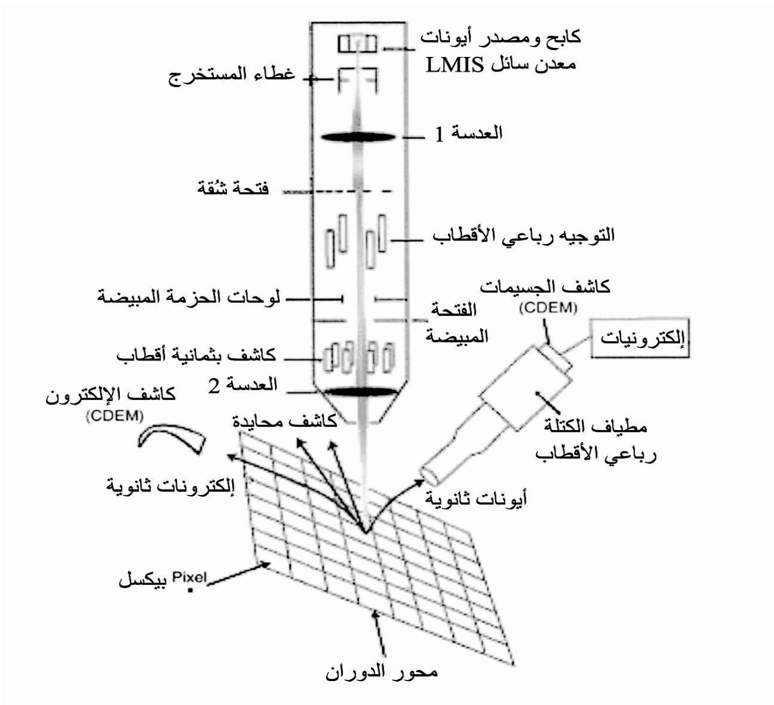
تعتمد المادة الممانعة المستخدمة في ليثوغرافيا إسقاط حزمة الإلكترونات (EPL) على المنصة الكيميائية نفسها كتلك المستخدمة هذه الأيام في ليثوغرافيا الأشعة فوق البنفسجية العميقة (DUV lithography). وفي بعض الحالات، تؤدي المواد نفسها بشكل جيد لكلٍّ من التعرّض للإلكترونات، والـ DUV. المسألة الحرجة لتقانة EPL هي الإنتاجية (Throughput). عندما يزداد تيار الحزمة لزيادة معدل التعرض، يميل التشتت إلكترون–إلكترون إلى دهورة استبانة الصورة، (التأثير العشوائي لشحنة الفضاء). وهكذا،

ليثوغرافيا الجسيمات المشحونة لديها مفاضلة بين الاستبانة والإنتاجية.[15] ولكن ليثوغرافيا إسقاط حزمة الإلكترونات (EPL) هي في الحقيقة تقانة التصوير ×4 التي لا تتطلب أي شكل من أشكال الـــ RET لما لها من أثر في تكاليف القناع وتعقيداته.

5.1. ليثوغرافيا حزمة الأيونات المركزة Focused beam lithography

5.1.أ. نظرة شاملة Overview

في ليثوغرافيا حزمة الأيونات المركزة (Focused Ion Beam FIB Lithography)، يقوم مجس من أيونات طاقية (Energetic ions) مركزة بمسح سطح لتمكين إما الليثوغرافيا المطروحة (Substractive lithography) (من خلال رشرشة ذرات من على سطح الهدف)، أو الليثوغرافيا المضافة (من خلال تفكك حزمة أيونية مستحثة لبخار عضوي). يسمح الجيل المترافق (الآني) من الالكترونات الثانوية والأيونات بالتصوير في الوقت الحقيقي (Real-time) ومراقبة سيرورات الرشرشة/ الترسيب.



الشكل 6.1 الرسم التخطيطي لنظام حزمة الأيونات المركزة (موافقة : أ. كوبيس، يو. فون).

يبين الشكل 6.1. العناصر الأساسية لنظام حزمة الأيونات المركزة.[16] يُستخدم مصدر أيونات معدن سائل (Liquid Metal Ion Source - LMIS) لتوليد دفق من الأيونات التي يتم تسارعها إلى طاقات من حوالى عشرات الـ keV وتركز على سطح الهدف باستخدام عدسات كهروستاتية. إن مادة LMIS هي عادة أيون جاليوم Ga^+، لأنها سائلة عند درجة حرارة قريبة من درجة حرارة الغرفة، مما يؤدي إلى تخفيف الحاجة إلى مصدر ثابت للتسخين مما يزيد في عمر المصدر إلى قيم نموذجية أكبر من 1000 ساعة، على الرغم من وجود عديد من مواد LMIS الأخرى التي تعرض وتسوق. تم تحديد الأقطار النهائية للحزمة عند سطح الهدف من إجمالي التيار الأيوني، بواسطة الحجم الظاهري للمصدر (عادة عشرات النانومترات لـ LMIS)، وذلك عن طريق زيغ العدسة (Lens Aberrating)، وتأثير بورش (Boersch Effect) (التنافر الجانبي للأيونات) عند مفترقات Cross-overs البصريات الأيونية. إن التأثير الأخير أكبر بكثير مما كان عليه في كثافة الجسيمات المشحونة في مجال البصريات الإلكترونية بسبب السرعات الأقل بكثير للأيونات الطاقية من الإلكترونات (عادة ~ 10^6 m/s مقابل 10^8 m/s في طاقات التسارع ذات الصلة). وإن الكثافات العادية للتيار في مجس الأيون المركز على سطح الهدف هي حوالى $10\ A/cm^2$ مع حد أدنى من أقطار المجس الأيوني (التي يحددها كامل العرض منتصف الشدة القصوى (Full Width at Half Maximum FWHM) التي تكون بحدود 10^{-5} nm) للأدوات ذات التقانة العالية (State-of-the-art instruments).

إن ليثوغرافيا حزمة الأيونات المركزة (FIB) التقليدية هي عبارة عن سلسلة تقنيات متتابعة يتم فيها تعديل سطح العيّنة نقطة – بنقطة (إما عن طريق الترسيب، أو الرشرشة، أو تعريض المادة الممانعة) عن طريق التحكم بكسل– ببكسل (Pixel-by-Pixel) بموقع حزمة الأيونات. وهذا يجعل الإنتاجية محدودة بطبيعتها، كما هو الحال في موضوع الطباعة المباشرة بليثوغرافيا حزمة الإلكترونات (DWEB) الذي نوقش في الفقرة 4.1. مقارنةً بـــــ DWEB، يتم خفض إنتاجية ليثوغرافيا حزمة الأيونات المركزة (FIB) بخفض معدلات التبييض (Blanking) (بسبب سرعات الأيونات المشحونة بالنسبة إلى سرعات الإلكترونات عندما تُسارع إلى طاقات متشابهة)، ولكنهما يحفزان بحساسيات المادة الممانعة الكبيرة حيث يتم استخدام تعريض المادة الممانعة لحزمة أيونات. في نماذج تعديل مباشرة (أي الرشرشة والترسيب)، تصبح الانتاجية عدة

مرات أقل من إنتاجية EBL. وتصبح الاستبانة العملية بمستوى الـــ EBL أي بمستوى بضع عشرات من النانومترات – في حين أن حدود أقطار مجس الأيونات المركزة تكون عادة أكبر قليلاً من أقطار مجسات الإلكترونات المركزة، والنقص النسبي لتأثير التقارب (حيث يتسبب التبعثر المرتد (Backscattered) للالكترونات عن الجسيمات الأولية، بتوسيع منطقة التعرض للمادة الممانعة) مما يجعل بلوغ استبانات الملمح مشابهة على نطاق واسع. ينشأ هذا الانخفاض في تأثير التقارب في أيونات الليثوغرافيا بسبب مدى الأيونات القصير جداً، والتفرق الجانبي (Lateral straggle) في الهدف مقارنةً بقيم الإلكترونات من ناحية المدى والتفرق وعادة ما تكون من حوالى بضع عشرات من النانومترات لأيونات $30\ keV\ Ga^+$ في حالات الإسقاط العمودي على أهداف من أوزان ذرية وسطية.

إن الميزة الكبيرة لليثوغرافيا FIB أنها الأكثر ملاءمة لنماذج أولية سريعة من صفائف محدودة الحجم، لا تحتاج إلى قناع ولا إلى مادة ممانعة في تعديل نمائط الرشرشة أو الترسيب. وتبقى القيود الرئيسية هي الإنتاجية (Throughput) والطبيعة الغزوية لأنواع مصدر أيونات معدن سائل LMIS (عادة معظمها Ga^+) والتي تسبب أضراراً كبيرة في سطح الهدف، ويمكن أن تشيب (Dope) مواد أنصاف الموصلات، أو يمكن أن تنتج مركبات جديدة سهلة الانصهار (Eutectic) (في كثير من الأحيان درجة حرارة انصهار منخفضة) في العديد من المواد المستهدفة.

5.1. ب. الآليات الأساسية والإنتاجية

Fundamental mechanisms and throughput

إن الآليات الثلاث الأساسية التي يمكن أن توفر التنميط (Patterning) في ليثوغرافيا الأيونات المركزة هي:

الآلية الأولى الرشرشة الفيزيائية (Physical sputtering) لسطح الهدف. يتسبب انتقال الطاقة من الأيونات الساقطة على الذرات في الهدف بانطلاق الذرات من الهدف، بقدرة تتوقف على مقدار الطاقة، والكتلة، وزاوية سقوط الأيونات الأولية والبنية الذرية، والتوجيه، والأنواع الكيميائية في الهدف.[17] إن لأنظمة FIB المصممة للصناعة النانوية (Nanofabrication) طاقات أيونات ساقطة (عادة Ga^+) في نطاق keV−25 keV

50، حيث يتم تكبير نتيجة الرشرشة إلى حدها الأقصى لمعظم المواد المستهدفة. وتبلغ أبعاد الحد الأدنى العادية للملامح المرشرشة حوالى 30 nm باستخدام 10 nm قطر مجس أيونات (التخفيض في الاستبانة ناتج من الذيول (Tails) في توزيع تيار الأيونات في المجس، والانتشار الجانبي للأيونات الواردة في الهدف).

الآلية الثانية تبئير حزمة الأيونات–المحثة للترسيب. هنا يتم إدخال بخار عضوي يحتوي على أنواع المرساب تحت ضغط جزئي حوالى 10 mT–1 mT إلى سطح العيّنة (المرادف عادة لضغط غرفة جزئي حوالى 10^{-5} T – 10^{-6} T) باستخدام أنبوب شعري رفيع. لاتزال الآليات الدقيقة للترسيب بالــ FIB– المستحثة غير واضحة بعض الشيء، ولكن يعتقد أن طبقة رقيقة من المواد الكيميائية العضوية تمتز كيميائياً Chemisorbs على سطح الهدف. وحيث يتم إسقاط حزمة الأيونات المركزة على الركيزة، تتوزع الطاقة موقعياً مما يفضي إلى بدء تفاعل تفكك المادة العضوية، وإلى ترسيب موقعي لمواد معدنية أو عازلة، و إلى لفظ (Desorption) شظايا (Fragments) المواد العضوية، ذات العلاقة، الممتزة. [18, 19, 20] وقد وصفت مجموعة واسعة من مصادر الترسيب وأنواع المرسبات في أدبيات (Literature) الموضوع، ولكن، أكثر الأنواع الشائعة للترسيب المعدني هي البلاتين، والتنغستين والذهب من ضمن المعادن العضوية (Metalorganics) المقابلة. وSiO_2 من تترايثيل أورثوسليكايت (Tetraethylorthosiliciate TEOS). إن القيود الرئيسية على النقاوة (وبالتالي المقاوميّة Resistivity) في– الأنواع المترسبة هي الآثار المترتبة على إدراج الأيونات من الحزمة الابتدائية والمادة العضوية المتبقية، كما سيتم مناقشته لاحقاً. ويبلغ الحد الأدنى للأبعاد العادية للملامح المترسبة حوالى 50 nm –nm 70 باستخدام مجس أيون بقطر 10 nm (التخفيض في الاستبانة ناتج من ذيول توزيع تيار الأيونات في المجس وفي التوزيع الجانبي للطاقة الساقطة على الهدف، مما يسمح لتحلل المادة العضوية على نطاق أوسع).

الآلية الثالثة تعديل الحزمة الأيونية المركزة للبنية الجزيئية الداخلية لمواد المادة الممانعة، مع تناظر (Aanalogy) مباشر لتقنيات الليثوغرافيا البصرية والإلكترونية. نظراً إلى النطاق الصغير للأيونات الطاقية ضمن الهدف، مقارنةً بإلكترونات ذات طاقة مكافئة، فإن معدل فقد الطاقة لكل وحدة طول من الهدف عند الانتقال تكون عالية جداً، وكل أيون يستطيع أن يعدل بنية المادة الممانعة أكثر بكثير مما يستطيعه الإلكترون. وهكذا، فإن

جرعات التعريض الأيوني المتتالية للمادة الممانعة هي عادة أقل من جرعات التعريض للإلكترون. وقد أعلن عن عرض خطوط دون 20 nm عند التعريض الأيوني للبولي ميثيل ميثا أكريلات PMMA.[21]

إن معدلات الإنتاجية في نمط التعديل المباشر (عدد الملامح المرشرشة أو المرسبة في الثانية الواحدة) يتم تعريفها بواسطة تيار الأيونات المتاح في الاستبانة المطلوبة، ونتائج الرشرشة أو الترسيب ذي الصلة. تكمم هذه النتائج بعدئذٍ بعدد الذرات المزالة من على سطح الهدف، أو التي رسبت عليه، لكل أيون Ga^+ ساقط. وتعتمد هذه المعايير اعتماداً كبيراً على الأنواع، والطاقة، وزاوية سقوط الأيونات الواردة، وعلى الشكل الهندسي للهدف وأنواع ذراته. وتبلغ نتائج الرشرشة والترسيب العاديين حوالى 1−10 بالنسبة إلى الأيونات Ga^+ الساقطة وذات طاقات من عشرات الـ keV، وهذا يسمح بإزالة أو ترسيب المواد عند معدلات من بضعة أعشار ميكرون مكعب لكل نانوكولومب من تيار الأيونات الساقطة. ومع حد أقصى لتيار أيوني نموذجي من عشرات الـ nA للأدوات ذات التقانة العالية (State-Of-Art Instruments)، سيتم إزالة/ ترسيب المواد بمعدلات قصوى تقترب من $10\ \mu m^3 s^{-1}$. وعليه، قد يأخذ تصنيع بنية بمقاييس تمتد من (عشرات النانومترات المكعبة) $(10\ nm)^3$ إلى (عشرات المايكرومترات المكعبة) $(10\ \mu m)^3$ بفترات زمنية معقولة (أي بضع ساعات أو أقل).

ثمة مسألة أخرى في تحديد معدلات التصنيع هي دقة الاصطفاف (Alignment accuracy) المطلوبة بين الملامح، التي تترابط بشكل وثيق مع الاستقرار الميكانيكي والحراري لنظام الـ FIB. وهكذا، إذا احتاج كل ملمح في النمط المصنع بواسطة الحزمة الأيونية المركزة (FIB) أن يسجل بدقة D بالنسبة إلى ملامح أخرى، فسيكون الزمن الأقصى للتصنيع، t_m، بين إعادة الإصطفافات لباقي الملامح أو لمرجع زمني، يعطى بـ $t_m = D/d$،، حيث d تمثل معدل الانجراف (Stage drift) المنهجي في الثانية. بطبيعة الحال تطبق القياسات المترية المكافئة على نظامي الليثوغرافيا البصرية وحزمة الإلكترونات، ولكن بما أن ليثوغرافيا حزمة الأيونات المركزة (FIB) لا تستخدم عادة في التطبيقات التكنولوجية ذات الأحجام الكبيرة (على سبيل المثال، التهذيب بالحزمة الأيونية المركزة للرؤوس المغناطيسية في المحركات الصلبة (Hard drives) عالية الأداء)[22]. إن مثل هكذا مخارج استقرار ميكانيكي وحراري لا يتم عادة تكريرها بدرجة مماثلة في أنظمة الـ FIB. في ما يخص جهاز الـ FEI FIB 200 الموجود في جامعة فيرجينيا، فقد وضحنا أن الـ d يمكن تخفيضه إلى قيم تقترب من عدة انغسترومات في

الدقيقة (Å/min)[23]، مما يسمح بزمن تصنيع يصل إلى حوالى 10 دقائق لتحقيق دقة إصطفاف لـــ 30 nm (مما يعني، أن اصطفاف معياري سيتحقق لثلث حجم ملمح من عناصر ذات قياس 100 nm).

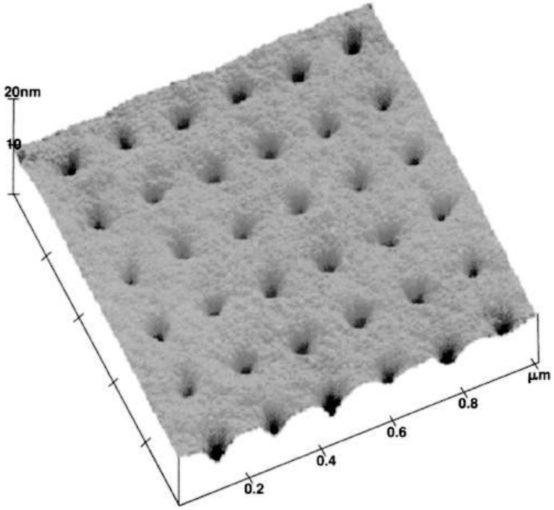
الجدول 2.1 أزمنة التصنيع في السليكون بواسطة FIB. الحساب التقريبي لأزمنة تصنيع صفائف ملامح مرسبة أو مرشرشة مع افتراض معدل ترسيب أو رشرشة 3 0.5 µm لكل nA – sec لتيار الأيونات. الأزمنة المبينة بخط أسود هي تلك الزائدة عن الحد الأقصى لزمن تصنيع مسافات كامل الانجراف D/3 بافتراض القياس الأفضل لمعدل الانجراف حوالى 1.5 nm/sec.

حجم الملمح (nm)	تيار الحزمة (pA)	الملامح البينية (nm)	عدد الملامح	مجال الرؤية L×L (µm)^2	زمن التصنيع (دقائق)
100[(1)]	70	300	10 000	30×30	5
			250 000	150×150	120
		1000	10 000	100x100	5
			250 000	500×500	120
1000[(2)]	6000	3000	10 000	300×300	7
			100 000[(3)]	1000×1000	70
		10 000	10 000	1000×4000	7

مفاتيح الدلالات: [(1)] تفترض ملمحاً بارتفاع 100 nm. [(2)] تفترض ملمحاً بارتفاع 500 nm [(3)] محددة بمجال الرؤية.

يمكن لهكذا اصطفاف أن يتم في الـــ FIB، باستخدام صور الإلكترونات الثانوية (Secondary electon images) لتحديد الموقع بالنسبة إلى مركز ملائم. يمكن لهذا المطلب أن لا يتحقق تماماً إذا كان مطلب النمط موضعياً بدل أن يكون شاملاً (أي، إذا كان المطلوب فقط دقة إصطفاف الملامح نسبة إلى تلك القريبة منها، وليس بالنسبة إلى أي ملمح آخر في النمط). في هذه الحالة، يمكن تعديل أو ضبط زمن مكوث الأيون (Dwell time) على كل ملمح بحيث يمكن إكماله خلال مرور واحد لحزمة الأيونات، إذا كان الملمح صغيراً كفاية. ويكون ذلك في الواقع أكثر فعالية من الناحية العملية في طريقة الرشرشة منها في طريقة الترسيب. ذلك أنه في الحالة الأخيرة يميل زمن المكوث الطويل جداً لكل ملمح إلى استنفاذ البخار العضوي من على سطح العيّنة، مسبباً هبوطاً واضحاً في حصيلة الترسيب.[18] وهكذا، يميل الترسيب الفعال ليتطلب مروراً متعدداً للحزمة فوق كل ملمح. يمكن أن يؤدي ذلك إلى تشوهات كبيرة في كل ملمح، لأن شكل كل ملمح سيكون بالتالي حاصل مجموع نبضات الترسيب المتعددة، مع كل نبضة منفصلة بأزمنة نسبياً كبيرة حيث يمكن خلالها أن تتحرك العيّنة ميكانيكياً. في هذه الحالة، سيتطلب استخدام الزمن الأقصى للتصنيع $t_m = D/d$، حيث D يمكن أن تمثل الآن التشوه الأقصى المسموح به لملمح معين. إلحظ أن هناك عاملاً آخر هو دقة إعادة تموضع الحزمة بين الخطوات المتتالية للصفيفة (Array) (أي، هل تعود بالضبط إلى نفس الموقع خلال تكرار المرور)، إلا أننا وجدنا أنه لكي تكون عاملاً غير مهماً مقارنةً بمرحلة الانجراف (Stage drift) على نظامنا.[23] وإن جدولة أزمنة التصنيع لتصنيع صفائف مختلفة بواسطة (FIB) من السليكون، بالتزامن مع متطلبات إعادة الاصطفاف، معطاة في الجدول 2.1.

لقد وجدنا، في اكتشاف حديث، أن حاصل (Yield) الرشرشة للبولي ميثيل ميثا أكرلايت (Polymethyle Methacrylate PMMA) يمكن أن يكون بمقدار أعلى من (1000 – 100) [24] من نواتج الرشرشة التقليدية ضمن شروط الرشرشة بواسطة أيونات Ga^+. تظهر الآلية المرتبطة مع هذا الناتج الشاذ على أنها تفاعل "يفتح" أو يزيل بلمرة حزمة أيون مستحث. يخفض ذلك من استبانة الملامح المرشرشة (إلى 100 nm)، ولكنها تسمح بشكل كبير لانتاجية أعلى للملامح المرشرشة (صنعنا بنجاح صفائف بأقطار حوالى 100 nm وأعماق من عشرات النانومترات بمعدلات أكبر من $10^4\ s^{-1}$)[24] كما يبينه الشكل 7.1. ذلك له تطبيق في تشكيل قوالب رئيسية في ما يخص طرق الطباعة بالتلامس الميكروي (Microcontact Printing) وطرق النقش النانوي، وهو ما ستتم مناقشته في الفقرة 6.1.



الشكل 7.1. صورة بواسطة مجهر قوة ذرية (Atomic Force Microscope) تظهر تضاريس البولي ميثيل ميثا أكريلات (PMMA) عقب التعرض لــ FIB بتيار حزمة 1 pA، ولإجمالي زمن تعرض للإشعاع بمقدار 20 µs لكل ملمح. (من المرجع 24 مع الإذن من المعهد الأميركي للفيزياء).

فيما يخص حزمة الأيون المركزة (FIB) للطباعة على المادة الممانعة، تكون جرعات التعرض للأيونات ($\sim 10^{12}$ ions/cm^{-2}) بالنسبة إلى Ga^+ 30 keV)[25] عادة أقل بكثير من الجرعات الخاصة بالتعرض للإلكترونات. ومن حيث المبدأ، يتوقع أن يكون تنميط المادة الممانعة بواسطة حزمة الأيونات أسرع من الطباعة بواسطة حزمة الإلكترونات. إلا أن السرعات الأقل بطءاً للأيونات الطاقوية (Energetic ions) من الإلكترونات ذات الطاقة المكافئة (ضمن إطار الحد الأقصى عندما تتحول الطاقة المسرِّعة للجسيم المشحون بكاملها إلى طاقة حركية، $0.5\ mV^2$، فإن كتلة أيون Ga^+ هي 10^5 مرة أكبر من كتلة الإلكترون، لذا يترجم ذلك بسرعة أيون أبطأ بعقدين من سرعة الالكترون (Two Orders of Magnitude)، مما يعني أن الزمن اللازم لتنظيف (Blank) أو إعادة تموضع حزمة الأيونات هي أكبر بكثير. بالتالي، وكممارسة عملية، فإن الطباعة على التسلسل أو مباشرة بليثوغرافيا حزمة الإلكترونات هي عادة أسرع من الليثوغرافيا للمادة الممانعة بواسطة حزمة الأيونات.

5.1.ج. آليات الضرر Damage mechanisms

إن العائق (drawback) الأساسي والرئيسي لليثوغرافيا حزمة الأيونات المركزة (FIB) هو الضرر اللاحق بالهدف. في حين أن الفوتونات والإلكترونات المتسخدمة في أنظمة الليثوغرافيا ليس لها طاقة كافية عادة لكي تحل محل ذرات الهدف بشكل مباشر.

فإن، كل أيون وارد $30\ keVGa^+$ ينتج منه عيوب نقطية (Point defects) متعددة في البنية. فإذا تم تكوين الملامح عبر الرشرشة، فإن جرعة عالية من الأيونات تخترق مسافة أبعد من العمق النهائي للملمح المرشرش لتكوين منطقة عالية التضرر (عادة غير بلّورية في أنصاف الموصلات) مع تركيز عالٍ جداً لــ Ga^+. إن عمق هذه المنطقة المتضررة يتطابق تقريباً مع مدى الأيونات في الهدف (تقريباً 30 nm لأيونات $30\ keV\ Ga^+$ واردة في السليكون Si)، على الرغم من أن نقطة عالية جداً مع تركيزات عيوب ممتدة سوف ينتج منها عمق أكبر بكثير، ولا سيما مع شق أثلام (Channeling) في المواد البلّورية. وسيكون الجزء الذري (Atomic Fraction) للــ Ga في منطقة الضرر الأولية مساوياً تقريباً لــ 1/(1+Y) حيث Y هو ناتج الرشرشة للمادة الهدف. يمكن لهذا التركيز العالي للزرع أن يؤثر في الخصائص الكهربائية (على سبيل المثال، في السليكون حيث Ga هو متقبل (Acceptor))، والخصائص البصرية، والمغنطيسية، والميكانيكية، والحرارية (على سبيل المثال، إذا شكل الــ Ga مع الهدف سبيكة سهلة الإنصهار (Eutectic) أي بدرجة انصهار منخفضة)، والخصائص الكهروكيميائية. وهنالك ثمة مسألة أخرى، هي إعادة تموضع الأنواع المرشرشة. إذ نجد في مصادر معيارية أخرى لأيونات معدنية سائلة حدود مشابهة في ما يخص الضرر في الركيزة. بعض التطور الواعد في مصادر الأيونات الغازية تم التحدث عنها،[26,27] مما سمح باستخدام أنواع من أيونات الغازات النبيلة البعيدة والأقل ضرراً (Less invasive)، ولكن لم يتحقق اندماجها مع النظام التجاري لغاية الآن.

فيما يتعلق بالتنميط بالليثوغرافيا بواسطة الترسيب بالــ FIB المستحث، فقد شوهدت أثار بعض الرشرشة/ والضرر/ محدودة في الهدف بشكل عام قبل بدء الترسيب مع آثار اندماج واضح لأنواع الأيونات الساقطة (مرة أخرى عند جزء ذري تقريباً 1/(1+Y) ~، حيث Y هو الآن ناتج الترسيب) في المادة المترسبة. وهذا يمكن أن يؤول إلى تداعيات (Ramifications) ملموسة واضحة في أقصى قدر من مقاومية (Resistivity) المواد العازلة المترسبة، وإلى نسبة أقل في الحد الأدنى من مقاومية المعادن المترسبة (عادة من حوالى $10\ \mu\Omega cm$ – $1000\ \mu\Omega cm$ للمعادن المترسبة من $1\ M\Omega cm$ إلى $100\ M\Omega cm$ للمواد العازلة المترسبة). وأن مطابقة أمداء الأيون Ga^+ لسماكات المادة الممانعة يمكن أن يخفض إلى الحد الأدنى تأثيرات التلوث/ الضرر بالــ Ga خلال تعريض المادة الممانعة، ولكن بعض الاختراق إلى ما وراء المادة الممانعة، وبالتالي تلوث لاحق ما يزال ممكناً، ويتعلق ذلك بسماكة المادة الممانعة وموسطات (Paremeters) الأيونات الساقطة.

د.5.1. عوامل أخرى Other factors

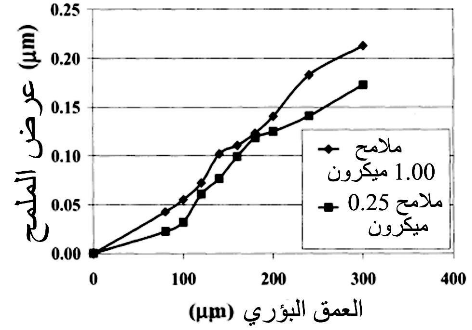
هناك خاصية مفيدة للغاية في التصنيع بطريقة حزمة الأيونات المركزة، هي العمق البؤري (Depth of focus) العالي الناجم عن زوايا تقارب الحزمة المحدودة (Limited beam convergence angles). لهذا، فإنه يتم الحفاظ على حجم بقعة من 100 nm على مدى عمق بؤري من 100 µm أو أفضل، كما يبينه الشكل 8.1.(أ). ويسمح ذلك بتصنيع أنماط باستبانة عالية على سطوح عالية الانحناء أو غير مستوية، من دون الحاجة إلى أن يعاد تركيز الحزمة أو يضبط ارتفاع العيّنة، كما هو مبيّن في الشكل 8.1.(ب). تقارن هذه الخاصية بشكل إيجابي جداً بالليثوغرافيا البصرية أو ليثوغرافيا الإلكترونات على التسلسل، حيث تكون الأعماق البؤرية محدودة بشدة.

إن مجال الرؤية في ليثوغرافيا الـــ FIB هي، بالرغم من ذلك، محدود إلى حد كبير. وللحفاظ على استبانة أيونات بصرية من 100 nm في نظامنا، فإن مساحة المجال الأوسع (أي، مساحة التنميط خلال مسح أيوني واحد، من دون تحريك العيّنة) هي بضعة مئات من الـــ µm لجهة معينة.[23] وذلك محدّد بأحجام البيكسل في خطوط المسح (Raster) في حزمة الأيونات وأيضاً بالبصريات الأيونية. ولكن الإقران مع العمق البؤري العالي الموصوف في الفقرة السابقة، ذلك يعني أن مجالات بانحناءات جد عالية (نسب باعية تقترب من 1) يمكن تنميطها أو نمذجتها خلال مسح واحد مع استبانة عالية.

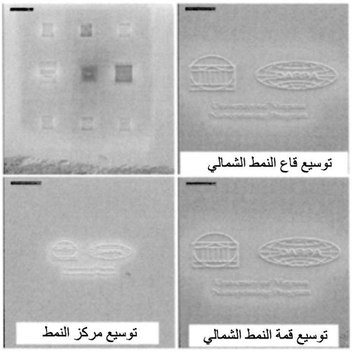
الميزة الرئيسة في التعديل المباشر لليثوغرافيا الـــ FIB تنحصر في قابليتها على الاصطفاف في نمط بصري خلال نمطي الرشرشة والترسيب، باستخدام تصوير (Imaging) الإلكترونات الثانوية. ويعود ذلك بالفائدة في اصطفاف الملامح الموجودة على الهدف وفي تصحيح انجراف العيّنة خلال عملية التصنيع الطويلة. في أنظمة العمود الواحد (فقط حزمة أيونات)، يتم توليد صورة الإلكترونات الثانوية من حزمة الأيونات الأولية. ويؤدي ذلك إلى إمكانية تلوث منطقة واسعة من الهدف، ولكن يمكن لجرعات الأيونات أن تكون منخفضة جداً في أسلوب الحصول على الصورة (عادة كل أيون أولي يولد عدة إلكترونات ثانوية تبعاً للموسطات ولمواد الهدف. وهكذا، فإن التصوير مع استبانة بكسل من 10 nm، يتطلب جرعات أيونية من حوالى 10^{13} cm^{-2} لإشارة إلى ضوضاء مقبولة). في أنظمة العمود المزدوج (أيون ومصدر مجالي لبعث حزمة الإلكترونات (Ion and field emission source electron beam)، يكون التصوير بحزمة الإلكترونات الأولية مفيداً للغاية، سواء من حيث تجنب التلوث/ الرشرشة غير

المرغوب به، وأيضاً بسبب الاستبانة العالية الفضائية. بطبيعة الحال، بالاشتراك مع غيرها من تقنيات تعريض المواد الممانعة، فإن إعادة الإصطفاف بصرياً مع الحزم الإلكترونية أو الأيونية هي في العادة غير عملية خلال تعرض المادة الممانعة لليثوغرافيا الـــ FIB، وذلك بسبب خطر تعريض منطقة واسعة من المادة الممانعة، وأيضاً بسبب اصطفاف الملامح الذي يمكن أن لا يكون مرئياً تحت المادة الممانعة.

(أ)



(ب)



الشكل 8.1. (أ) تغيّر حجم الملمح مع المسافة بين العينة وموقع البؤرة في الــ FIB (من المرجع 23، مع إذن المعهد الأميركي للفيزياء). (ب) ترسيب البلاتين Pt بالـــ FIB المستحث على الحدود الخارجية لعدسة زجاجية مغشاة بالذهب وذات نصف قطر تكور 5 cm، مترافق مع فروق في الارتفاع بحوالى 30 µm. تم تسجيل جميع الصور والأنماط من دون إعادة تركيز حزمة الأيونات. ويتم الحفاظ على استبانة دون 100 nm على كامل المجال حجم الملمح.

يتيح تكامل أنظمة مطياف كتلي أيوني ثانوي (Secondary Ion Mass (SIMs) Spectroscopy) في الكشف عن نقطة النهاية لإنهاء الرشرشة عند طبقة متميزة كيميائياً، من بين غيرها من التطبيقات. عملياً، إن طبيعة المواد المعتمدة بشكل كبير على كفاءات إصدار الإلكترونات الثانوية تعني أن التغيرات في الإلكترونات الثانوية الناتجة من مواد مختلفة عند أعماق مختلفة في الهدف يمكن استخدامها غالباً للغرض نفسه.

هناك ميزة أخرى أساسية لليثوغرافيا الــ FIB بنمطي الرشرشة/ الترسيب هي قابليتها في تصحيح الأخطاء الفردية في النمط المصنع. وهكذا، فقد وجد أن هنالك ملمحاً مفقوداً إذا تم تكوين نمط من خلال الرشرشة، ومن خلال المعاينة النهائية. إنها مسألة بسيطة (نظراً إلى قدرة الاصطفاف بصرياً في الــ FIB) في رشرشة ملامح إضافية. فإذا تم تكوين ملمح إضافي عن طريق الخطأ، يمكن ملؤه بترسيب معدن أو عازل، بواسطة حزمة الأيونات المركزة – المستحثة. هذا وقد طبقت حجج مماثلة في تصحيح أخطاء النماذج المترسبة، إلا أن هذه القدرة على تصحيح الخطأ نقطة تلو نقطة في أي نمط مصنع، هي ميزة بارزة لليثوغرافيا الــ FIB. وعلى سبيل المثال، في تعديل الدارات الميكروإلكترونية وفي إصلاح أقنعة الليثوغرافيا البصرية.

5.1.هــ. ليثوغرافيا إسقاط الأيونات Ion projection lithography

في ليثوغرافيا إسقاط الأيونات (Ion Porjection Lithography IPL)، تستخدم أيونات خفيفة (H^+ أو He^+) لإلقاء الضوء على قناع الإستنسل وللتصغير (Demagnified) لتكوين صورة في المادة الممانعة على سطح الهدف.[28] وتتضمن المزايا المحتملة في ما يخص ليثوغرافيا إسقاط الإلكترونات (EPL) نقص في تأثير التقارب (Proximity effect) (من التبعثر المرتد للإلكترونات المولدة بالحزمة الأولية) وحساسيات عالية للمادة الممانعة. مع ذلك وفي هذه المرحلة، فإن الــ (EPL) هي تقانة أكثر تطوراً (راجع الفقرة 4.1.ب). وهنالك ثمة مشروع لتطوير ليثوغرافيا إسقاط الأيونات (IPL) في أوروبا، اسمه مختصراً MEDEA، يهدف إلى استبانة 50 nm فوق مجال تعرض 12.5 nm، مع تصغير ×4.[29] بالطبع، إن الأيونات الساقطة يمكنها مبدئياً أن تستخدم في سطح لا يقاوم التعديل ، كما في حزمة الأيونات المركزة، على الرغم من أن الشدة هي بالضرورة أقل بكثير مما هو عليه في الــ FIB.

6.1. ظهور الليثوغرافيات النانوية Emerging nanolithographies

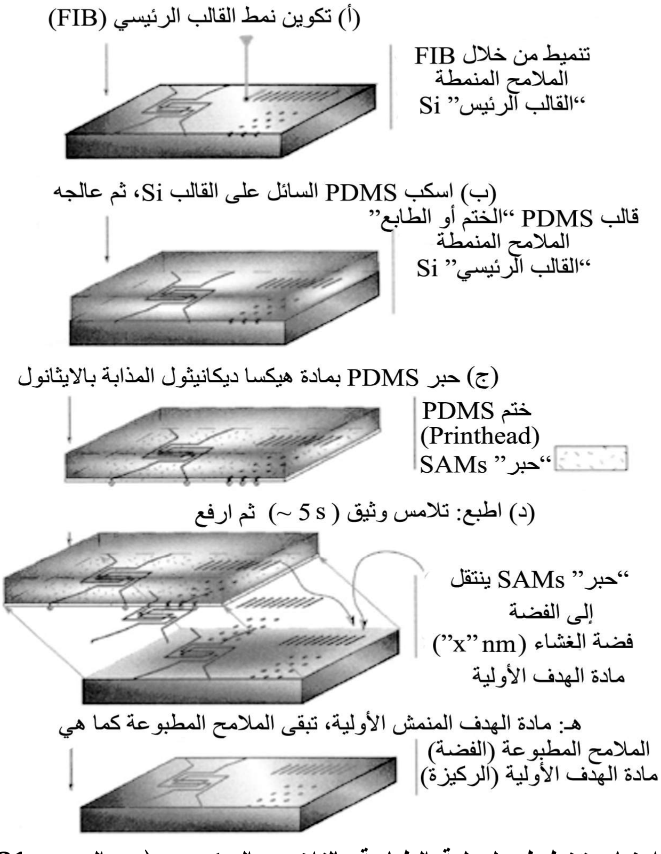
نشأت تقنيات جديدة وعديدة لليثوغرافيا النانوية في العقد الماضي وقدمت وعوداً كبيرة لمجموعة متنوعة من التطبيقات، بدءاً من المائعية النانوية (Nanofluidic) ثلاثية الأبعاد إلى انتاجية عالية، وتنميط مساحة كبيرة. تعتمد معظم هذه التقانات بشكل عام على التلامس الميكانيكي، أو نقل المواد الكيميائية، أو تعديل السطح المستحث للمجس الماسح (Scanning Probe-Induced Surface). العديد من هذه التقانات قد نضجت بالفعل

إلى مرحلة حيث أصبحت حيوية في أدوات البحث المختبرية، والبعض الآخر وصل إلى مرحلة التسويق المبكر.

6.1.أ. تقانات الطباعة بالتلامس الميكروي

Microcontact printing techniquies

تم اختراع الطباعة بالتلامس الميكروي (Microcontact printing) من قبل مجموعة وايتسايدس.[30] وتم اختصاراً للمراحل الأساسية لهذه العملية في الشكل 9.1. استخدام تقانة ليثوغرافية "معيارية" (مبنية على فوتون، أو إلكترون، أو أيون) لتنميط نموذج طبوغرافي رئيسي (Master). وفيما يستغرق صنع هذا النمط الرئيسي عدة ساعات، أو عدة أيام، يمكن استخدامه عدة مرات لإنشاء قالب لاحق، ويمكن استخدام كل قالب بحد ذاته عدة مرات. وبعبارة أخرى إن هذا النمط الرئيسي مشابه للقناع المستخدم في تقنيات ليثوغرافيا الإسقاط.



الشكل 9.1 إيضاح تخطيطي لعملية الطباعة بالتلامس الميكروي (من المرجع 31 مع الإذن من Elsevier).

بعد ذلك يتم صب قالب من المطاط التركيبي (Elastomer) ابتداءً من السطح عادة بسكبه فوق النمط الرئيس على شكل سائل، ثم بمعالجته، لاستنساخ طبوغرافيا النمط الرئيسي. والمطاط التركيبي الأكثر استخداماً هو البولي ديمثيل سيلوكزان (Polydimethylsiloxane - PPMS)، وهو بوليمير (Polymer) ذو معامل مرونة منخفض جداً. له ميزة تطابق عالية على سطح ذي تضاريس معقدة (أو على جسيمات ملوِّثة لسطح النمط الرئيسي). هذا وإن صلابته المنخفضة تعني أن الملامح الدقيقة في قالب الصب (Cast Mold) تفتقر إلى التكامل البنيوي لكي تنتقل بدقة عند التلامس إلى سطح الهدف. إن نقل الحد الأدنى لحجم الملمح الممكن نقله باستخدام المطاط التركيبي (PDMs) هو عموماً ضمن مدى يتروح بين 100 إلى 200 nm.[23] ويمكن نقل ملامح باستبانة أعلى، أقل من 100 nm، باستخدام بوليمير ممزوج مع مواد ذات معاملات مرونة عالية (Higher Elastic Moduli)،[31, 32, 33] ولكن هذه الصلابة (Durability) العالية تأتي على حساب معامل تطرق أقل (Lower ductility)، مما يعني متانة أقل خلال نزع القالب عن النمط الرئيسي (Conformability) وتطابقية أقل على المناطق القاسية للسطح (Surface Asperities).

يلي نزع القالب (Mold) عن القالب الرئيسي (Master)، تغشيته بطبقة عضوية أحادية ذاتية التجميع (Self Assembling Monolayer- SAM)، كالهيكساديكانيثيول Hexadecanethiol. تنهي جزئيات الثيول[(*)] (Thiol Molecules) هذا الطلاء بعد أن يتم تشكيل غشاء من طبقة سميكة واحدة أحادية حيث إن كيمياء الثيول تجعل الطرف الحر لسلسلته انجذاباً نحو سطح المعدن. وهكذا، عند تلامس القالب المطاطي المطلي بالثيول مع سطح معدن ثمين (أي، ذهب، فضة)، ينتقل الثيول من نقاط التلامس (الملامح المرتفعة في طبوغرافيا القالب، الموافقة للملامح المنخفضة في القالب الرئيسي) إلى سطح المعدن. في هذا الأسلوب، تستنسخ المجموعة الأصلية للملامح المنمشة أو المرشرشة في سطح القالب الرئيسي كنمط للثيول الممتز (Adsorbed) على سطح المعدن الهدف. وعندئذٍ يعمل لطلاء الثيول كحاجز فعال للتمميش الرطب للتمميشات الملائمة (أي، 0.001 مولار من ثلاثي هايدريت فيرو سياناايد البوتاسيوم (Potassium Ferrocyanide(II)Trihydrate-PFT)، 0.001

[(*)] الثيول مركب كيميائي كبريتي يحتوي على مادة عضوية له صيغة كيميائية RSH حيث R تمثل مجموعة الكيل.

مولار بوتاسيوم فيريسياناید (Molar Potassium Ferricyanide)، و0.1 مولار صوديوم ثيو سالفيت خماسي الهيدريت لسداسي ديكانيثيول (Molar Sodium Thiosulfate Pentadydrate for Hexadecanethiol) على الفضة، ناقلاً الملامح إلى سطح الهدف. يمكن إذا لهذه التقانة أن تستخدم لتنميط أي سطح تقريباً، إذا كان مطلياً بطبقة مصطنعة من الفضة أو الذهب. وهكذا باستخدام طبقات SAM ملائمة، ومع كيميائيات تنميش فاعلة يمكن تنميط مدى واسع من الأسطح بشكل مباشر.

تتحدد المزايا البارزة لتقانة الطباعة بالتلامس الميكروي بما يلي:

1) القدرة على طباعة ملامح على مدى واسع من الأطوال، من ما دون الــ 100 nm إلى عشرات الميكرومترات.
2) القدرة على الطباعة على مدى واسع من الأشكال الهندسية للسطح، ولملاءمة القالب مع نتوءات السطح وأشكاله الهندسية.
3) إمكانية إنتاج عالية من خلال التكرار وتطبيقات المحدلة (Repeat or roller applications).
4) يمكن تصنيع بنى ثلاثية الأبعاد، على سبيل المثال لتطبيقات الموائع النانوية والميكروية Nano- and 34Micro-fluidic Applications.
5) انخفاض الكلفة نسبياً، بمجرد تصنيع نمط رئيسي ملائم.

تقتصر التحديات الرئيسية لهذه التقنية في اصطفاف المستويات اللاحقة للطباعة باستبانة عالية. وفي تكاليف صنع نماذج رئيسية عالية الاستبانة، وإمكانية نقل كثافة العيوب المترافقة مع تلاؤم القالب حول جسيمات السطح... الخ، وعلى الرغم من هذه التحديات، فمن الواضح أن الطباعة بالتلامس الميكروي توفر تقانة ملائمة، وسريعة غير مكلفة، وخاصة على مقياس المايكرون، وفي مختبرات البحوث.

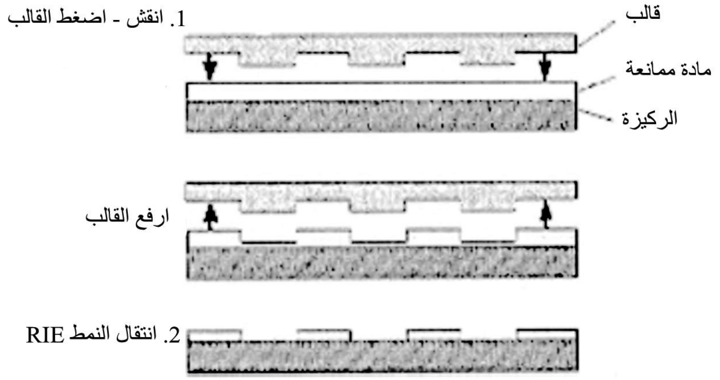
6.1.ب. تقنيات النقش النانوي Nanoimprinting techniques

إن أكثر الطباعات الليثوغرافية تطوراً، على الأقل في ما يخص التطور التجاري، هي النقش النانوي (Nanoimprinting). وهنا، يتم نقش نمط طوبوغرافي رئيسي (Topographic master) على بوليمير تم تسخينه فوق درجة حرارة تحول (Transition temperature) الزجاج، مما يسمح للنمط في القالب الرئيسي أن ينقل التضاريس إلى سطح

الهدف.[35] ذلك هو جوهر التقانة (وإن كان مع استبانة منخفضة نسبياً) التي بواسطتها يتم تكوين أقراص مدمجة من القالب الرئيسي. ويمكن تليين بوليمير الهدف إما حرارياً أو بامتصاص فوتونات (ما يسمى بتقانة "خطوة وتوهج" [Step and flash]).[36]

الخطوات الأساسية في النقش النانوي موضحة في الشكل 10.1. حيث يتم أولاً صناعة قالب رئيسي (Master) بواسطة تقانة حزمة الإلكترونات، أو التقانة البصرية، أو تقانة حزمة الأيونات، أو أي تقانة ليثوغرافية أخرى. بعد ذلك يستخدم هذا القالب لتغيير شكل غشاء المادة الممانعة البوليميري الملّين. بعد النقش، تتم عملية المعالجة، إما عن طريق التبريد إلى ما دون درجة حرارة تحول الزجاج (بالنسبة إلى المادة الممانعة من البلاستك الحراري)، أو بواسطة الأشعة فوق البنفسجية (بالنسبة إلى مادة الممانعة المعالجة بالأشعة فوق البنفسجية)، من ثم يستخدم التتميش اللامتناحي (Anisotropic etching)، وفي أكثر الأحيان التتميش بالأيونات المتفاعلة (Reactive Ion Etching-RIE)، لإزالة المادة الممانعة المضغوطة والناتجة من التلامس مع القالب.

باستخدام هذا الأسلوب، يتم صناعة بنى بقياسات أقل من 10 nm،[37] كما يتم صناعة نماذج رئيسية من رقائق أنصاف موصلات.[35] ولقد تحقق اصطفاف دون الميكرون بين المستويات (Sub-micron inter level alignement) على رقاقة سليكون ″4.[38] كذلك، بدأت آلات نقش تجارية في الظهور[39]. التحسين المستمر لسيرورات ومواد النقش[40] في تقليص انتقال كثافات العيوب، وتحسين الاستنساخ والأمانة في نقل الأنماط. وعموماً، يخضع النقش النانوي حالياً لبحوث واسعة النطاق وتنمية عالمية واسعة، ويبدو أنه يستعد ليصبح تقانة مقبولة في التصنيع النانوي.



الشكل 10.1. مخطط لسيرورة طباعة ليثوغرافية بالنقش النانوي (من المرجع 37 مع الإذن من المؤسسة الأميركية للخواء (American Vacuum Society).

6.1.ج. التقانات المبنية على المجس الماسح

Scanning probe based techniques

توفر تقانات المجس الماسح في حدّها المتطرف القدرة على التعامل مع البنية ذرة تلو ذرة، كما هو الأمر في العمل الاستثنائي لمجموعة إيغلر Eigler في صناعة "البنى الكمومية" (Quantum Corrals) لذرات الحديد على سطوح من النحاس.[41] تعمل عموماً مجاهر المجس الماسح (راجع الفصل 3) على مبدأ مشاهدة تفاعل رأس المجس الحاد مع العيّنة التي تم مسحها بواسطته، الذي يوفر استبانة 1 nm أو أقل. ويوفر ذلك بعدئذٍ الحد النهائي للاستبانة الفضائية (Ultimate spatial resolution)، كافلةً القدرة على تصنيع بنى هندسية في الذرة (Atomically engineered structures) دقيقة حيث يمكن إيضاح واستكشاف ظواهر كمومية جديدة. تم إيضاح العديد من طرق أخرى للمجس الماسح في الليثوغرافيا النانوية، أي عبر الطباعة على المادة الممانعة الموجبة أو السالبة، أو السطح المؤكسد للسليكون.[42,43] ويمكن لاستبانة الملمح في هكذا أنظمة أن تكون عالية جداً (بالنانومتر أو بعشرات النانومترات)، ولكن جميعها يعاني أصلاً انتاجية منخفضة، محدّدة بـــ "معدل الكتابة" للمجس عندما يتحرك عبر السطح، مع سرعات رأس عادية تتراوح بين 1 إلى 100 µm/s. يمكن استخدام صفائف من رؤوس بأذرع (Cantilever tips) لتعزيز الإنتاجية، وقد تم استخدام 50 صفيفة رأس لتنميط مساحات حتى 1 cm^2 مع خطوط بعرض الميكرون.[44]

لقد تم تطوير الليثوغرافيا النانوية بالقلم الغاطس (Dip-Pen Nanolithography-DPN) من قبل مجموعة ميركين، وهي عبارة عن نسخة جديدة نسبياً لليثوغرافيا المجس الماسح.[45] في الليثوغرافيا النانوية بالقلم الغاطس، يسمح السطح الهلالي (Meniscus) للماء الذي يتشكل بشكل طبيعي بين الرأس والعيّنة بضبط النقل الجزيئي من السائل الذي يغطي الرأس إلى سطح الهدف. فإذا كان السائل المنقول (أو "الحبر") متفاعلاً مع السطح المنوي تنميطه، فإن ذلك يوفر قوة دافعة للنقل الجزيئي من الرأس إلى الركيزة، حيث يمكن للامتزاز الكيميائي أن يؤدي إلى بنى نانوية (Nanostructures) مستقرة.[46] فإن المزايا المتأصلة للـــ DPN هي أنها ذات استبانة عالية (عرض خطوط حوالى 10 nm قد تم توضيحها)، وذات قدرة تسجيل عالية (لأنه يمكن استخدام المجس للكتابة وللقراءة، كما هو الحال في حزمة الأيونات المركزة، والتي وصفت مؤخراً، والاصطفاف بصرياً بشكل مستقيم)، وذات قدرة على التنميط المباشر لأنواع الجزيئات المعقدة، ومن ضمنها الجزيئات الحيوية (تضمنت التطبيقات الأولية تنميط صفيفة الحمض النووي (DNA) عن طريق نقل لمنقوص النويدات

(Oligonuclotides.[47] والعيب الرئيسي لهذه التقنية هو السرعة البطيئة بطبيعتها للكتابة برأس واحد. ولقد أثبتت الصفائف المتعددة في تحسين الإنتاجية، بما في ذلك القدرة على توجيه الرأس الوحيد[46]

7.1 موجز Summary

- توفر مجموعة من تقانات الليثوغرافيا لتنميط السطوح مع استبانة دون الـ 100 nm، باستخدام الفوتونات، والإلكترونات، والأيونات، ورؤوس المجهر ذات المجس الماسح، أو التماس الميكانيكي.
- تستخدم التقانات الليثوغرافية دون الـ 100 nm عملية الإسقاط ــــ (الفوتون، أو الإلكترون، أو الأيون)، والطباعة المباشرة بـــ(الأيون، أو الإلكترون، أو رؤوس المجس الماسح)، والتقارب (Proximity) (بالأشعة السنية)، أو التماس الميكانيكي (بالنقش النانوي، أو الطباعة بالتماس الميكروي).
- تتألف المكونات الرئيسية لتقانات الليثوغرافيا من تقانات المصدر (فوتون، إلكترون، أيون)، تقانات القناع (للإسقاط، أو للطرق بالتقارب)، وتقانات المادة الممانعة.
- تتضمن الأرقام الرئيسية للاستحقاق: الاستبانة، والاصطفاف (المستويات البينية والداخلية)، والانتاجية، والتكلفة.
- حالياً، تقانة الليثوغرافيا الأكثر انتشاراً وتطوراً هي ليثوغرافيا الإسقاط البصري التي تستخدم فوتونات الأشعة فوق البنفسجية العميقة. مع مصادر ذات طول موجي أقصر، وأشكال جديدة لبصريات الإسقاط، وتقانات تعزيز الاستبانة التي يمكن استخدامها لنماذج أصغر بكثير من 100 nm. نجد هذه التقانة في جميع صناعات الإلكترونيات الدقيقة.
- إن تطور الليثوغرافيا البصرية إلى حد الوصول إلى ملامح أدق باستخدام إما طرق إسقاط فوتونات الأشعة فوق البنفسجية العميقة، أو طرق الأشعة السينية القريبة قد جرى إيضاحها في المختبر، وأنها قيد التطوير التجاري الواسع.
- إن طرق الطباعة المباشرة بتعريض المادة الممانعة لحزمة إلكترونات قد طوّرت بشكل كبيرة للتنميط في المختبرات ولمساحات محددة مع مستوى استبانة أقل من عشرات النانومترات.
- تم تطوير طرق ليثوغرافيا إسقاط الإلكترونات مع انتاجية أكبر من طرق الطباعة بحزمة الإلكترونات، ومع استبانة أعلى من الطرق الحالية للإسقاط البصري.

- توفر تقانات حزمة الأيونات المركزة (الرشرشة، الترسيب، وتعريض المادة الممانعة) للسطوح طريقة متكيفة جداً مع الاستبانة العالية (عشرات النانومترات) وذلك لتتميط مدى واسع من المواد ومن الأشكال الهندسية للسطوح. مع ذلك، فإن الإنتاجية وضرر العينات يشكلان قضية مهمة. كما أن طرق ليثوغرافيا الإسقاط الأيوني هي قيد التطوير حالياً.
- تشمل تقنيات الليثوغرافيا النانوية الناشئة طرق النقش النانوي والطباعة بالتلامس الميكروي والمعتمدة على المجس الماسح.

أسئلة Questions

1. لماذا تكون المواد الممانعة والمضخمة كيميائياً أفضل لطباعة الملامح المعالجة تواً في حدود استبانة بالضبط توازي حد استبانة رايلي؟
2. إذا كانت عملية الممانعة البصرية خطية بالكامل مع بقاء سماكة غشاء المادة بعد التظهير (عملية سالبة النغمة) متناسبة طردياً مع شدة الضوء المسلط على المادة الممانعة. ولأجل تحليل (Resolve) الملامح، ينبغي أن تصبح سماكة المادة الممانعة صفراً، في مكان ما بين الملامح. وباستخدام الفرضية الخطية للمادة الممانعة، اشتق استبانة جديدة مماثلة لتلك التي طورها رايلي لمشاهدة النجوم (العين لاخطية بالكامل).
3. مع ظهور ليثوغرافيا الأشعة فوق البنفسجية (العميقة) (DUV) والتضخيم الكيميائي للمواد الممانعة، ارتفعت تكاليف هذه المواد إلى حوالى 2000 $ لكل غالون. ولكي تخفض التكاليف، تم تطوير السيرورات التي تستخدم فقط $2\ cm^3$ من المادة الممانعة لطلي رقاقة ركيزة بمساحة 200 mm. فإذا كانت سماكة غشاء المادة الممانعة 0.6 µm، فما هي النسبة المئوية للمادة الممانعة التي تبقى فعلاً على الرقاقة (الركيزة)؟
4. اشرح سبب الصعوبة في صنع دارة تكون أبواب الترانزستور في الجزء المنطقي منها صغيرة جداً مع وجود ذاكرة غزيرة جداً على نفس الرقاقة وفي نفس الوقت؟
5. صف عملية صناعة أبواب لترانزستورات MOS باستخدام ليثوغرافيا حزمة الإلكترونات. هل من الأفضل استخدام مادة ممانعة ذات طابع سالب أو موجب؟ وهل يهم أن تكون مادة الركيزة من GaAs بدلاً من السليكون؟

6. أعطِ نظام ليثوغرافيا حزمة إلكترونات ونظام حزمة أيونات مركزة، مع حجم حزمة مماثلة (أي، 30 nm محددة كالعرض الكامل عند نصف الحد الأقصى لمنحنى غاوس الحالي). أي منهما ينتج منه الملمح الأصغر، ولماذا؟

7. بيّن أن حساسية الانحراف لحارفة كهروستاتية من صفيحتين متوازيتين لا تتعلق بكتلة الجسيم. تم تحديد حساسية الانحراف كمقدار الانحراف على الهدف لكل وحدة فولتية مطبقة على الحارفة. أي، أنه على حارفة معينة أن تعمل بنفس الطريقة للإلكترونات، أو لأي نوع من الأيونات أحادية الشحنة.

References المراجع

1. Semiconductor Industry Association (SIA), “International roadmap for Semiconductors 2002 update edition”, International SEMATECH, Austin, TX, 2003.
2. M. D. Levinson, in: *Japanese Journal of Applied Physics*: vol. 33 (1994), p. 6765.
3. M. D. Levinson, N. S. Viswanathan, and R. A. Simpson, *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. ED-29, 1828 (1982).
4. I. C. Kizilyalli, G. P. Watson, R. A. Kohler, O. Nalamasu, and L. R. Harriott, *Electron Devices Meeting*, 2000. IEDM Technical Digest. International, 2000 pp. 829-832; H.-Y. Liu, L. Karklin, Y.-T. Wang, and Y. C. Pati, *Proceedings of SPIE*, 3334, p. 2 (1998); M. E. King, N. Cave, B. J. Falch, c.-C. Fu, K. Green, K. D.Lucas, B. J. Roman, A. Reich, J. L. Sturtevant, R. Tian, D. Russel!, L. Karklin, and Y.-T. Wang, Proceedings of SPIE, 3679, p. 10 (1999).
5. M. D. Levenson, *Proceedings of SPIE*, 3051, p. 2 (1997).
6. K. Kamon, T. Miyamoto, Y. Myoi, H. Nagata, M. Tanaka, and K. Horie, *Japanese Journal of Applied Physics*: vol. 30 (1991), p. 3012.
7. W. T. Silvast and O. R. Wood II, *Microelectronic Engineering*, vol. 8, no. 3 (1988); A. M. Hawryluk and L. G. Seppala, *Journal of Vacuum Science and Technology*, B6, 2162 (1988); C. W. Gwyn, R. Stulen, D. Sweeney, and D. Attwood, *Journal of Vacuum Science and Technology*, B16, 3142 (1998).
8. J. P. Silverman, *Journal of Vacuum Science and Technology*, B16, 3137 (1998).
9. R. Feynman, “There's Pleanty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of physics,” Talk at the annual meeting of the American Physical Society, 29 December 1959. Reprinted in *Engineering and Science*: vol. 23, no. 22 (1960).

10. A. N. Broers and M. Hatzakis, Scientific American, 227, 33 (1972); D. R. Herriott [et al.], *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-29, 385 (1975).
11. E. Goto, T. Soma, and M. Idesawa, *Journal of Vacuum Science and Technology* 15, 883 (1978); H. C. Pfeiffer, *Journal of Vacuum Science and Technology* 15, 887 (1978); M. G. R. Thomson, R. J. Collier, and D. R. Herriott, *Journal of Vacuum Science and Technology* 15, 891 (1978).
12. Y. Nakayama [et al.], *Journal of Vacuum Science and Technology* Ba, 1836 (1990).
13. M. B. Heritage, *Journal of Vacuum Science and Technology,* vol. 12 (1975), p. 1135
14. J. M. Gibson and S. D. Berger, Appl. Phys. Left. 57, 153 (1990); L. R. Harriott, J. Vac. Sci. Technol. B15, 2130 (1997); H. C. Pfeiffer and W. Stickel, Microelectronic Engineering, 27, 143 (1995); H. C. Pfeiffer and W. Stickel, *Proceedings of SPIE*, 2522, 23 (1995).
15. L. R. Harriott, S. D. Berger, J. A. Liddle, G. P. Watson, and M. M. Mkrtchyan, J. Vac. Sci. Technol. B13, 2404 (1995).
16. For an excellent review of focused ion beam sources, systems, and principles, see J. Orloff, *Review of Scientific Instruments*: vol. 64 (1993), pp. 1105-1130.
17. For a review of relevant sputtering mechanisms, see A. Benninghoven, F. G. Rudenauer, and H. W. Werner, *Secondary Ion Mass Spectrometry* (New York: John Wiley, 1987), chap. 2
18. J. Melngailis, in: SPIE Proceedings Vol. 1465, "Electron-Beam, X-Ray and Ion-Beam Submicrometer Lithographies for Manufacturing," ed. M. C. Peckerar 36-49 (SPIE, Bellington, WA, 1991).
19. A. D. Dubner and A. Wagner, *Journal of Applied Physics*: vol. 66 (1989), pp. 870-874.
20. M. H. F. Overwijk and F. C. van den Heuve1, *Journal of Applied Physics:* vol. 74, 1993, pp. 1762-1769.
21. R. L. Kubena, F. P. Stratton, J. W. Ward, G. M. Atkinson, and R. J. Joyce, *Journal of Vacuum Science and Technology*, B7, (1989), pp. 1798-1801 .
22. See, for example, A. Moser, C. T. Rettner, M. E. Best, E. E. Fullerton, D. Weller, M. Parker, and M. F. Doerner, *IEEE Trans. Magnetics,* vol. 36, 2000, pp. 2137-2139.
23. D. M. Longo, W. E. Benson, T. Chraska, and R. Hull, *Applied Physics Letters*: vol.78, (2001), pp. 981-983.
24. Y. Liu, D. M. Longo, and R. Hull, *Applied Physics Letters*: vol. 82 (2003), pp. 346-348.
25. J. Melngailis, *Nuclear Instruments and Methods,* B80/81, (1993), pp. 1271-1280.
26. Ch. Wilbertz, Th. Maisch, D. Huttner, K. Bohringer, K. Jousten, and S. Kalbitzer, *Nuclear Instruments and Methods,* B63 (1992), pp. 120-124.
27. L. Scipioni, D. Stewart, D. Ferranti, and A. Saxonis, *Journal of Vacuum Science and Technology,* B18 (2000), pp. 3194-3197.

28. J. Melngailis, A. A. Mondeli, I. L. Berry, and R. Mohondro, *Journal of Vacuum Science and Technology,* B16 (1998), pp. 927-957.
29. W. H. Bruenger, R. Kaesmaier, H. Loeschner, and R. Springer, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 636, D5.5.1-12 (2001).
30. G. M. Whitesides and Y. Xia, *Annual Review of Materials Science*: vol. 28 (1998), pp. 153-184
31. R. Hull, T. Chraska, Y. Liu, and D. Longo, *Materials Science and Engineering*, C19, (2002), pp. 383-392.
32. H. Schmid and B. Michel, *Macromolecules*, vol. 33 (2000), pp. 3042-3049.
33. T. W. adorn, v. R. Thalladi, J. C. Love, and G. M. Whitesides, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124 (2002), pp. 12112-3.
34. See, for example, J. C. Love, J. R. Anderson, and G. M. Whitesides, *Materials Research Society Bulletin*: vol. 26 (2001), pp. 523-529, and references therein.
35. See, for example, S. Y. Chou, *Materials Research Society Bulletin*: vol. 26 (2001), p. 512 and references therein.
36. M. Colburn, T. Bailey, B. J. Choi, J. G. Ekerdt, S. V. Sreenivasan, and C. G. Willson, *Solid State Technology*: vol. 44 (2001), pp. 67-78.
37. S. Y. Chou, P. R. Krauss, W. Zhang, L. Guo, and L. Zhuang, *Journal of Vacuum Science and Technology,* B15, 2897, 904 (1997).
38. W. Zhang, S. Y. Chou, *Applied Physics Letters*: vol. 79 (2001), pp. 845-847.
39. Molecular Imprints, Inc. 1807-C West Braker Lane, Suite 100 Austin, TX 78758; Nanonex Corp., P.O. Box 334, Princeton, NJ, 08543.
40. See, for example, H. Schulz, H.-C. Scheer, T. Hoffman, C. M. Sotomayor Torres, K. Pfeiffer, G. Bleidiessel, G. Grutzner, Ch. Cardinaud, F. Gaboriau, M.-C. Peognon, J. Ahopelto, and B. Hediari, *Journal of Vacuum Science and Technology*, B18, 1861 (2000).
41. M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, *Science*, vol. 262 (1993), pp. 218-220.
42. S. W. Park, H. T. Soh, C. F. Quate, and S.-I. Park, *Applied Physics Letters*: vol. 67 (1995), pp. 2415-2417.
43. E. S. Snow and P. M. Campbell, *Science,* vol. 270 (1995), p. 1639.
44. S. C. Minne, J. D. Adams, G. Yaralioglu, S. R. Manalis, A. Atalar, and C. F. Quate, *Applied Physics Letters:* vol. 73 (1998), pp. 1742-1744.
45. R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong, and C. A. Mirkin, *Science*: vol. 283 (1999), pp. 661-663.
46. C. A. Mirkin, *Materials Research Society Bulletin*: vol. 26, (2001), pp. 535-538.
47. L. M. Demers, D. S. Ginger, S.-J. Park, Z. Li, S.-W. Chung, and C. A. Mirkin, *Science* 296 (2002), pp. 1836-1838.

الفصل الثاني

التجميع الذاتي والتنظيم الذاتي

Self-Assembly and Self-Organization

روي شنهار، تايلر ب. نورستين وفنسنت م. روتيلو(*)

قسم الكيمياء، جامعة ماساتشوستس، امهيرست، ماساتشوستس

1.2 مزايا التجميع الذاتي The advantages of self-assembly

بات واضحاً منذ زمن مبكر من تأريخ العلم أن خصائص المواد تتحدد وإلى حد كبير في مستواها الجزيئي. ومع تطور التكنولوجيا التي وفرت القدرة على ملاحظة تفاصيل أدق للمواد وتحليلها، انبثقت خواص جديدة لمواد بمستوى القياس النانوي.

ولقد وفر الجمع بين السلوك الواعد والمتميز للمواد بالمقياس الصغير، والفائدة الواضحة من التصغير (Miniaturization) (ولعل أكثر الأمثلة شيوعاً على ذلك رقاقات الكمبيوتر) الدافع المحرك لهذا الحقل.

هنالك طريقتان أساسيتان في تصنيع المواد، الأولى تنطلق من مادة خام كبيرة الحجم يُنحت فيها شكل معين وتقشر منه الزوائد. يشار إلى هذه الطريقة بالنهج من أعلى إلى أسفل (Top-down-approach). والطريقة الثانية هي تكوين بناء من لاشيء عن

(*) Roy Shenhar, Tyler B. Norsten and M. Rotello, Department of Chemistry, University of Massacfhusetts, Amherst, MA.

طريق تجميع لبنات بسيطة وفقاً لخطة معدة سلفاً. تسمى هذه الطريقة النهج من أسفل إلى أعلى (Bottom-up-approach). وكما هو واضح فإنها منهجية أكثر تنوعاً، وأن معظم منشآت بني البشر تبنى بهذه الطريقة.

لقد شهد العقدان الأخيران تنامياً في الجهود الموجهة تجاه تصغير المكونات الكهربائية– كطلب ملحٍ لإنجاز عالي السرعة – مقروناً بتطور تكنولوجي يتبع قانون مور (Moore’s law) الشهير (إشارة إلى التسارع الآسي لتنامي عدد الترانزستورات في رقاقة الكمبيوتر، مع الزمن).

هذا ويستخدم في تصنيع المكونات الالكترونية الدقيقة "النهج الثاني" حصراً والذي تم وصفه في الفصل الأول. ومع ذلك، فهنالك صعوبات تكنولوجية وقيود ملازمة يتوقع أن تحول دون المواصلة في هذا النهج للاستمرار في سباق "التصغير". فإن تصغير حجم الملمح بواسطة الليثوغرافيا الضوئية يتطلب استخدام موجات أقصر، مما يستدعي الوصول إلى الأشعة فوق البنفسجية العميقة والبعيدة (Deep and far UV)، التي تشكل صعوبات كامنة في تخليق أقنعة (Masks)، ومواد ممانعة.

أما إمكانات تقنية ليثوغرافيا حزمة الالكترون (انظر الفقرة 1–4) التي تسمح تنفيذ ملامح بالمقياس النانوي فهي متسلسلة بطبيعتها، وبالتالي غير فعّالة، نسبياً، للإنتاج الكمي (Mass production).

وهكذا، فإن كلتا طريقتي الليثوغرافيا محدودتان عندما يتطلب الأمر تشكيل بنى ثلاثية الأبعاد. فضلاً عن ذك، ولمواصلة تصغير الأجهزة، يتطلب توفير مواد جديدة لتحل محل أكسيد السليكون كمادة عازلة في تركيب الترانزستور، وذلك لأنها قد شارفت نهايات قدرتها[1].

هذا وتوفر طريقة التجميع الذاتي الجزيئي، كمنهجية "من أسفل إلى أعلى"، إمكانية الوصول المباشر إلى نطاق النانومتر، فلها إمكانية التنوع في الاستخدام تتعدى الطرائق المعتمدة على نهج "من أعلى إلى أسفل".

وبإلهام من الطبيعة حيث أنجزت ملايين السنين من التطور مكائن جزيئية فاعلة (كإنزيمات مثلاً)، يبحث العلماء عن طرائق لتصميم وحدات بناء جزيئية تتشكل بأسلوب تلقائي لتكوين بنى محددة ومطلوبة. وتتدرج طرق التجميع الذاتي في عدد من طرائق التخليق المتاحة التي تهدف إلى إيجاد وحدات البناء الجزيئية المطلوبة، ولكن التحدي الرئيسي الذي يواجه هذه الطرائق هي عملية التجميع ذاتها.

وبما أن وحدات البناء المعنية هنا هي الجزيئات التي لا تمثل بنية استمرارية، فيتوجب أن تكون خطة التجميع مدغمة ضمن الخواص المتأصلة في صلب وحدات البناء، ما يجعل تصميمها خطوة حاسمة في هذه العملية.

لذلك، فإن التجميع الذاتي يُعد حالياً علماً قائماً بحد ذاته أكثر منه تقانة، ولكنه لا يزال في مراحله الأولية. من ناحية أخرى، وعلى النقيض من النهج "أعلى إلى أسفل" فإن الدراسات الخاصة بعمليات التجميع الذاتي قد ابتدأت منذ فترة قصيرة فقط.

2.2 التفاعلات بين الجزيئات والتعرف الجزيئي

Intermolecular interactions and molecular recognition

يقدم التجميع الذاتي،2 المعتمد على الربط غير التساهمي للوحدات الثانوية الصغيرة لتوليد تجميعات أعلى رتبة، بديلاً فعالاً للطريقة التساهمية الكلاسيكية، ويتطلب خطوات تركيبية أقل، ليعود بحاصل أوفر.

إن التفاعلات المتقلقلة حركياً (Kinetically labile) والمستخدمة كـ "غراء" فوق جزيئي(*) Supramolecular تسمح بالتصحيح الذاتي أو الشفاء الذاتي، مما يؤدى

(*) التجميع فوق الجزيئي أو "فوق جزيئي" هي عملية معقدة ومحددة جيداً من الجزيئات التي تجمع معاً عن طريق روابط لاتساهمية. يمكن للتجميع فوق الجزيئي أن يتكون ببساطة من اثنين من الجزيئات، وهو كثيراً ما يستخدم للدلالة على مجمعات من الجزيئات التي تأخذ الشكل الكروي، القضيبي، أو الصفائحي. يمكن للتجميعات فوق الجزيئية أن تتراوح أبعادها بين النانومتر والمايكرومتر. وهكذا فإنها تسمح بالوصول إلى الكائنات النانوية باستخدام النهج التصاعدي في خطوات أقل بكثير من جزيء واحد ذي أبعاد مماثلة (المترجم).

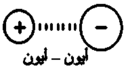
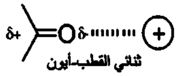
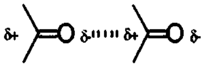
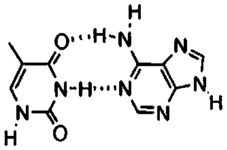
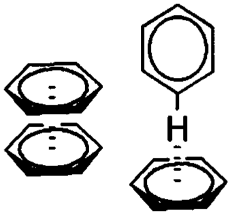
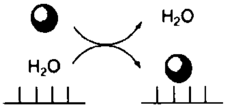
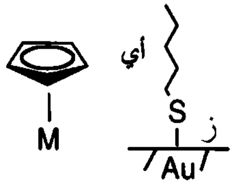
إلى تشكيل تجميعات مستقرة وخالية من العيوب. يتوقف جدوى هذا النهج على التصميم الرشيد لوحدات البناء البسيطة القادرة على التجميع الانتقائي والعضوي في آن. إن تصميم هذه المكونات يتطلب النظر في قضيتين رئيسيتين: ما وظائفية الغراء الفعال؟ وكيف سيتم إدراج خاصية التعرف على الملامح ووضعها في المكونات لتسهيل تمييز سيرورة التجميع الذاتي؟ ويشار في كثير من الأحيان إلى هاتين النقطتين على التوالي كعناصر التعرف الجزيئي والبرمجة الجزيئية.3

لقد تم، تعريف الأنواع المختلفة من "الغراء" التي تستخدم في جعل البنى فوق الجزيئية (Supramolecular architectures) تتجمع معاً بأنها "غير تساهمية"، وتشمل: التفاعلات الأيونية (أيون – أيون، أيون– ثنائي القطب (Ion-dipole)، وثنائي القطب – ثنائي القطب)، والروابط الهيدروجينية، والتراص π-π (π-π stacking)، والتشتت، والروابط المنسقة أو المجرورة(*) (Coordination and dative bonds)، والتأثيرات الكارهة للماء (Hydrophobic effect). ويرد موجز لكل نوع من هذه التفاعلات في الجدول 1.2. ويمكن للسنثونات فوق الجزيئية (Supramolecular synthons) (اللبنات المنفصلة) أن تجمع بين واحدة أو أكثر من التفاعلات المدرجة في الجدول 1.2. ويعمل الدمج بين تفاعلين أو أكثر، (متشابهين كانا أم مختلفين) على زيادة الانتقائية والقدرة على التكيف للوحدات البنائية، وكذلك في زيادة استقرارية المجمعات المعقدة الناتجة من سيرورة التجميع الذاتي.

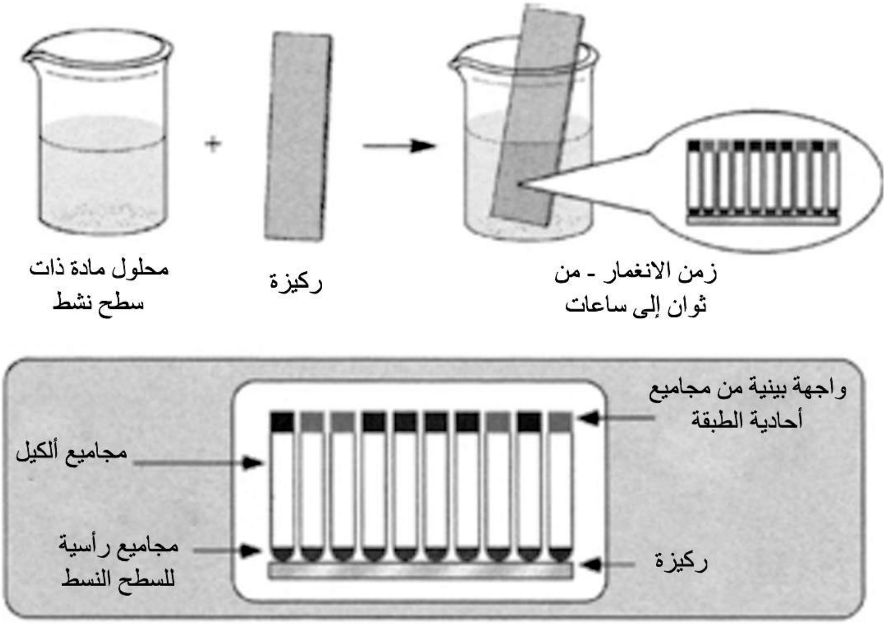
وقد استخدمت سيرورات التجميع الذاتي الجزيئي التي تستخدم وحدات ذات حجم معين لتكوين وفرة من البنى المنظمة والمعقدة التي تمتد إلى المقياس النانوي. وتصف الفقرات التالية كيف بدأ العلماء في دمج عناصر التعرف والبرمجة الجزيئية في أنظمة الجزيئات الماكروية (Macromolecular) والمقياس النانوي في محاولة لتوليد مواد وظيفية بحجم النانو (Nanosized) وتعرض ترتيباً يمتد إلى نمط المقياس الماكروي (Macroscale regime).[6,5,4]

(*) الرابطة المنسقة أو الرابطة المجرورة Coordination and Dative Bonds : عندما يتم توفير الزوج المشترك من الإلكترونات من قبل إحدى الذرات المشتركة، تتكون رابطة منسقة. ويطلق على الذرة، التي توفر زوج الإلكترونات الذرة المانحة، في حين توصف الذرة الأخرى، التي تتلقى زوج الإلكترونات، الذرة المتلقية. وكذلك تعرف هذه الرابطة بالرابطة المجرورة. السهم (ز) الموجه من الذرة المانحة (المترجم).

الجدول 1.2 التفاعلات بين الجزيئات

التفاعل	شديد التفاعل[a] (kJ mol^{-1})	الوصف	المثال
الكهرباء الساكنة	> 190 (أيون – أيون) 120-40 (أيون- ثنائي القطب) 40-5 (ثنائي القطب - ثنائي القطب)	تفاعلات كولومبية بين الشحنات المتعاكسة	 أيون – أيون  ثنائي القطب-أيون  ثنائي القطب - ثنائي القطب
الترابط الهيدروجيني	40-15 (قوية) 15-5 (معتدلة) 5> (ضعيفة)	تفاعلات مانح – متلقي التي تشمل على وجه التحديد الهيدروجين بوصفه مانح بروتون وقاعدة كمتلقية بروتون	
تفاعلات π-π	15-10 (وجها لوجه) 20-15 (طرف لوجه)	قوى التجاذب بين داخل حلقة عطرية الغنية بالإلكترون مع خارج الحلقة العطرية الفقيرة بالإلكترون	
قوى التشتت	<5	تفاعلات لحظية مستحثة ثنائي القطب - ثنائي القطب (كذلك تسمى قوى لندن)	
تأثيرات نافرة للماء	متغيرة 5-40	إشراك شركاء ذوو روابط غير قطبية في وسط مائي أو العكس بالعكس	
رابطة مجرورة (Dative bonding)	متغيرة 20-380	تنسيق معدن بواسطة ليغاند (أيون أو جزيء) مانح إلكترونين	

[a] ثوابت اتحاد بالنسبة إلى أنظمة في كلوروفورم.



الشكل 1.2 سيرورة تشكيل تجميع ذاتي أحادي الطبقة. يتم غمر الركيزة في محلول مخفف لمادة ذات سطح نشط (Surface active) لكي تمتز على السطح، وتتنظم من خلال سيرورة تجميع ذاتي. النتيجة هي طبقة أحادية جزيئية عالية التنظيم ومعبأة بشكل جيد للغاية. (مقتبسة من المرجع 9 مع إذن من الجمعية الكيميائية الأمريكية).

3.2 التجميع الذاتي أحادي الطبقة

Self-assembled monolayers (SAMs)

يعتبر تشكيل الطبقات الأحادية (Monolayers) (الطبقات المكونة من جزيء واحد سميك) بواسطة الامتزاز الكيميائي (Chemisorption) التلقائي لجزيئات أمفيليكية(*) Amphiphilic (جزيئات تمتلك وظيفتي حب الماء وكرهه في عين الوقت) (Hydrophilic and Hydrophobic functionalities) على السطوح مثالاً ممتازاً حول كيف يمكن لتجميع ذاتي أن يكوّن تنظيماً طويل الأمد. وقد تم، على مر السنين،

(*) جزيئات أمفيليكية amphiphilic هي جزيئات لها مجموعة قطبية تذوب في الماء، ومرتبطة بسلسلة مجموعة هيدروكربونية لاقطبية ولا تذوب في الماء (المترجم).

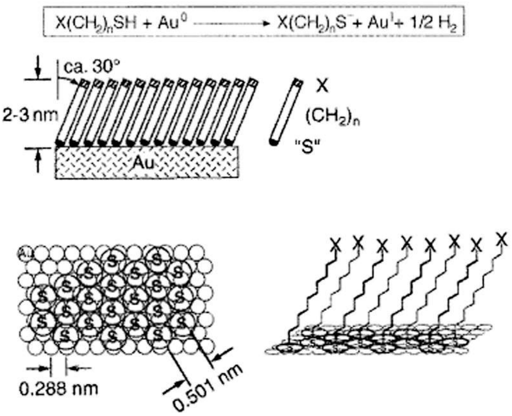
اكتشاف العديد من الأنواع المختلفة لأنظمة التجميع الذاتي أحادي الطبقة (SAMs) .[7] ومع أن التجميع الذاتي أحادي الطبقة (SAMs) مختلفة تحتوي على توليفات متنوعة من الجزيئات والركائز أمر صعب، لأن القاسم المشترك بين جميع نظم الـ SAM هو السطح النشط لرأس المجموعة الذي يربطها بالركيزة المناظرة له من خلال سيرورة الامتزاز الكيميائي (الشكل 1.2). وكنتيجة لعملية الامتزاز (Adsorption) يمكن الحصول على طبقة أحادية ذات سماكة رقيقة جداً يمليها مدى استقرار سلسلة الألكيلات (Alkyl) (سلاسل من مجموعات CH_2). هذا وهنالك عوامل كثيرة أخرى تسهم في تقرير جدوى تطبيق أنواع المختلفة من التجميعات الذاتية أحادية الطبقة من حيث الاستقرار، وتنوع المجموعة الفاعلة، وتكوين الركيزة / الطبقة الأحادية.

1.3.2. طبقات الثيول(*) العضوي الأحادية على سطوح مستوية من الذهب

Organothiol monolayers on flat fold surfaces

تُعد أنظمة التجميع الذاتي أحادية الطبقة لسلسلة الألكانوثيول (Alkanethiolates) (مجموعة SH في نهاية سلسلة ألكان (Alkane)) على أسطح من الذهب[8]، الأكثر دراسة بسبب سيرورة الأعداد البسيطة واستقرار الطبقة الأحادية النسبي بمجرد تشكيلها. ابتدأت سيرورة التجميع في المقام الأول بلصق ذرة كبريت بسطح من الذهب. وبمجرد ارتباطها، تقوم سلاسل الألكيل في الجزيئات بالانتظام جانبياً (laterally) عبر تفاعلات فان دير ولز (Van der Waals) لتشكيل طبقة أحادية متراصة. إن تشكيل تجميع ذاتي أحادي الطبقة على الذهب مطواع لدرجة يسمح بالقيام بعدد من الوظائف لإدراجها في الطبقة الأحادية، وتوفير مسار متنوع لتجميع سطوح معقدة. وبهذا، زاد التجميع الذاتي أحادي الطبقة من الألكانوثيولات على الذهب من فهمنا لظواهر بينية مثل الالتصاق (Adhesion)، والتشحيم (Lubrification)، والترطيب (Wetting)، والتآكل (Corrosion). وقد توفرت في الآونة الأخيرة، تقانات أخرى تسمح لأسطح التجميع الذاتي أحادية الطبقة أن تزين بأنماط معقدة. كما أظهرت تقانات التنميط البارزة هذه مجتمعة، بالإضافة إلى كيمياء التجميع الذاتي أحادي الطبقة فائدة التجميع الذاتي في تقانات التصنيع الميكروية والنانوية.

(*) الثيول Thiol هو مركب عضوي مشابه للكحول يحتوي على الكبريت مكان الأكسجين.



الشكل 2.2: تمثيل تخطيطي لطبقة أحادية من الألكانيثيولايت alkanethiolate على الذهب. إن سلاسل الألكيل تميل بزاوية 30^o بالنسبة إلى السطح العادي، مما يؤدي إلى تعظيم التفاعلات داخل سلسلة فان دير وولز. يتم تنظيم ذرات الكبريت في تشكيل سداسي موضب ومغلق على سطح الذهب (111). توفر مجموعات X التي تنهي سلاسل الألكيلات تنوع كيميائي عند سطح الطبقة الأحادية. (من المرجع 12 بإذن من دار نشر Wiley-VCH verlag شركة محدودة وشركاه).

1.3.2.أ. تشكيل وبنية، وتحديد مميزات التجميع الذاتي أحادي الطبقة على الذهب

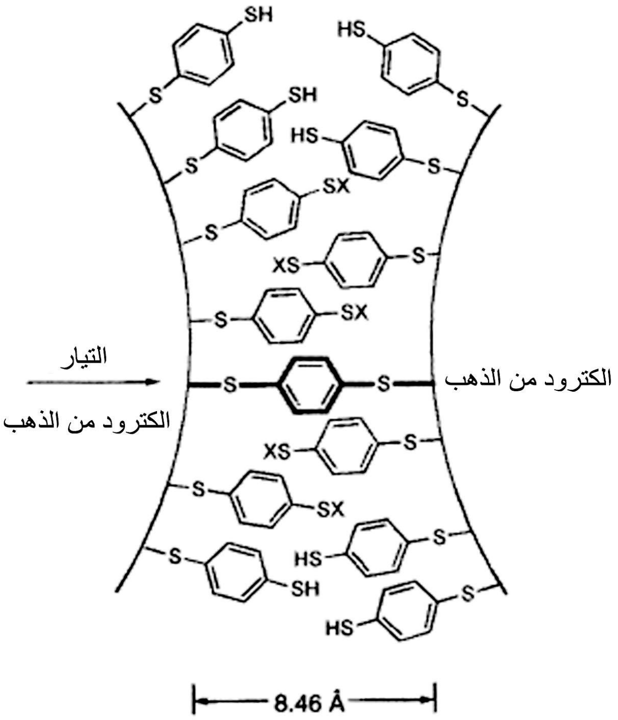
Formation, structure and characterization of SAMs on gold

لقد درست كيمياء تشكيل التجميع الذاتي أحادي الطبقة وحددت أوصاف بنيتها على نطاق واسع[9]. وسوف نقدم هنا لمحة موجزة عن هذه المواضيع، لأنها تؤسس لأنظمة SAM. يمكن تحضير تجميعات أحادية الطبقة ذاتياً للألكانثيولايتات Alkanethiolates على الذهب سواء من خلال سيرورة امتزاز محلول أو بخار. وقد تم توصيف التفاعل الذي يعتقد أنه يحصل نتيجة لامتزاز ذرة كبريت إلى صفيحة الذهب، كما موضح في المعادلة المبينة في الشكل 2.2، على الرغم من أن آليات الامتزاز الدقيقة لم يتم بعد وضعها بالكامل، إلا أن الدراسات الحركية (Kinetics) على التجميع الذاتي للطبقات الأحادية تبين أن سيرورة الامتزاز متسقة مع متساوي درجة الحرارة للنجموير من المرتبة الأولى (First-order Langmuir isotherm) حيث يتناسب معدل النمو طردياً مع عدد مواقع الذهب غير المشغولة (Unoccupied).

لقد توضح أن ذرات الكبريت لسلسلة طويلة من الالكانثيولات ($X(CH_2)_n$-SH) تشكل تنظيماً سداسي الأوجه ومتراصاً (Hexagonally packed arrangements) على سطح الذهب (111). إذ تميل مجموعات الميثيلين بزاوية تقريباً 30^o من السطح

العادي لتعظيم تفاعلات فان دير وولز المواتية بين السلاسل المتجاورة. وعندما يصبح طول سلسلة الألكيل كافياً (n > 11)، ومكدسة بشكل كثيف، يمكن الحصول على طبقات أحادية شبه بلّورية (Pseudocrystalline) عالية التنظيم (الشكل 2.2). فإذا أدت القدرات الوظيفية غير مجموعات الميثيل إلى إنهاء الطبقة الأحادية (على سبيل المثال، X= مجموعات جسيمة (Bulky) أو مجموعات قطبية)، فإن كثافة التعبئة والتنظيم العام للتجميع أحادي الطبقة يمكن عندئذٍ المساس بهما.

تجدر الإشارة إلى أنه على الرغم من أن الـــ SAM يميل عادة إلى رفض الأخطاء من خلال آلية تصحيح ذاتية أثناء عملية التوازن المؤدية إلى تشكيلها، إلا أن عيوباً لا تزال تنشأ نتيجة لعوامل مثل انتقاء الدقة على السطح، وشروط تحضير الـــ SAM. وقد تم وصف هذه الحالات على أنها واحدة من العقبات الرئيسية التي تحد حالياً من التجميع الذاتي للطبقات الأحادية كأداة مرسومة لتصنيع الالكترونيات الدقيقة (Microelectronics).



الشكل 3.2 رسم تخطيطي لوصلة ريد وتور (Reed and Tour) جزيئية تحتوي على SAM من بنزين-1,4- ثنائي الثيولايت (1,4- Dithiolate) التي تصل بين قطبين متاخمين من الذهب (من المرجع 10 بسماح من الجمعية الامريكية لتقدم العلوم).

1.3.2.ب. التجميع الذاتي أحادي الطبقة على الذهب: الأدوات المستخدمة في دراسة الإلكترونيات جزيئية الأساس، وفي إنشاء مواد ذات بنية نانومترية وبسطوح منمطة.

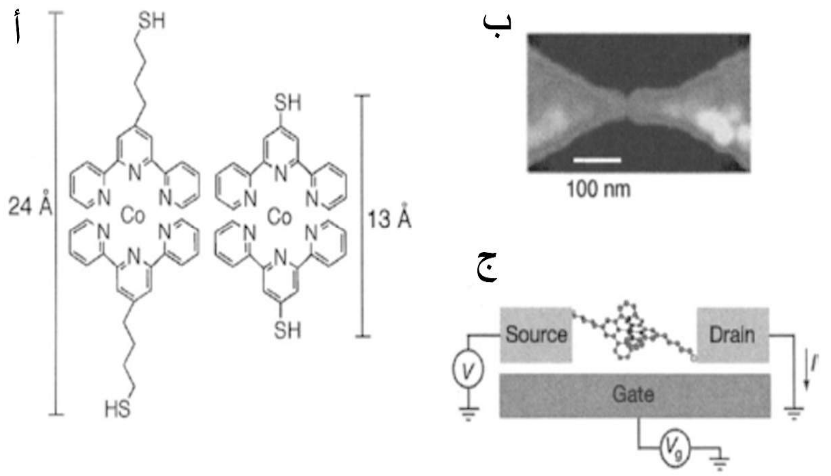
Gold SAMs: Tools for studing Molecular-Based Electronics and Creating Nanostructured Materials and patterned Surfaces

لقد سمح التنوع في كيمياء الـــ SAMs على الذهب لهذه السيرورة أن تكون قاعدة لدراسة علوم وهندسة المقياس النانوي وتقدمها. وبصرف النظر عن المزايا الكيماوية البحتة التي تنتج من دمج الثيول/الذهب، إلا أن الطبيعة الموصلية للركيزة الأساسية من الذهب تسمح بالقيام بمجموعة متنوعة من تقانات التوصيف المجهري وإجراء دراسات أساسية نحو تحقيق أجهزة بالمقياس الجزيئي.

إن إدراج الجزيئات كمكونات إلكترونية تكون ذات أهمية كبيرة مع تقدم التكنولوجيا الحالية نحو المقياس النانوي. وباستخدام كيمياء الـــ SAM، وضح العلماء ريد (Reed)، وتور (Tour) وزملاؤهم بأنه من الممكن قياس موصلية (Conductance) وصلة تحتوي على جزيء واحد من البنزين –1,4– ثنائي الثيول (Benzene-1,4-dithiol)) ذاتي التجميع بين إلكترودين من الذهب (الشكل 3.2) [10]. وقد ساعدت هذه الدراسة على إثبات صحة المبدأ القائل بأن المقياس الجزيئي للأنظمة الإلكترونية يمكن تحقيقه، وقد مهدت بذلك الطريق لأنظمة أكثر تعقيداً.

ابتكر ماكوين، رالف، وزملاؤهما (McEuen, Ralph, and Coworkers)، جهازاً إلكترونياً بالمقياس الجزيئي يعمل كترانزستور بذرة واحدة.[11] وقد كلف تصنيع الترانزستور استخدام دمج مجموعة من تقانات البناء بما في ذلك تفاعلات الترابط المجرور (Dative bonding interactions) وتشكيل جمع ذاتي أحادي الطبقة نموذجية. وقد تم استخدام زوج من ليغاندات التربيريديين Terpyridine ligands لتنسيق ذرة كوبالت واحدة وذلك لتشكيل SAM قادرة على وصل إلكترودين من الذهب (الشكل 4.2). وبتضبيط دقيق (Fine-tuning) لطول سلسلة الألكيل على الـــ

Terpyridine، تمكن الباحثون من السيطرة على القرن الالكتروني بين أيون الكوبالت المركزي والإلكترودات الكهربائية الجانبية.



الشكل 4.2 (أ) بنيتان من الكوبالت الطويل والقصير المنسقتان بالــ Terpyridine Thiols والمستخدمتان بتوصيل طويل وقصير والمستخدمتان كجزيئات بوابة. (ب) صورة AFM طبوغرافية لإلكترودين من الذهب مع وجود فجوة. (ج) التمثيل التخطيطي لترانزستور ذرة مجمع واحد (من المرجع 11 بإذن من مجلات ماكميلان المحدودة).

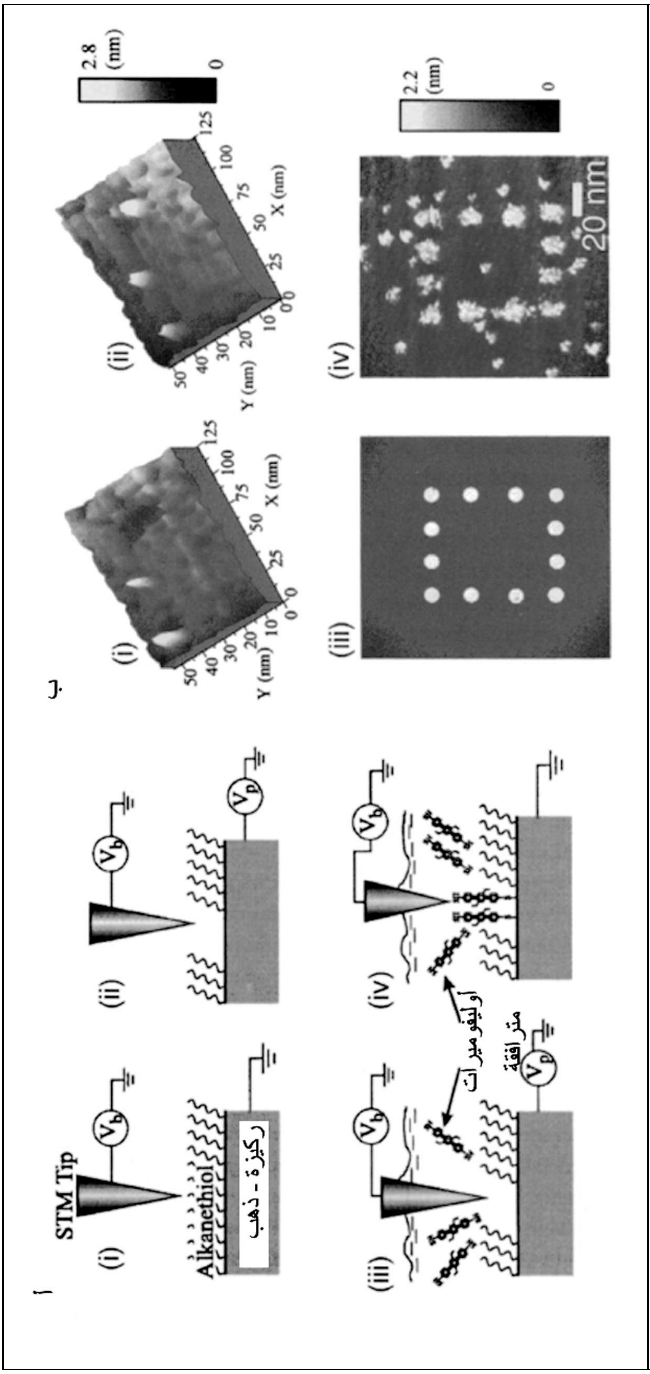
فعلى سبيل المثال، تسمح الجزئيات الرابطة (Linker) الأطول (ذات القرن الأضعف) للجهاز بأن يتصرف وكأنه ترانزستور من إلكترون واحد، ويمكن من خلالها تضبيط الخصائص الالكترونية للجهاز عن طريق التحكم في الخصائص الكهروكيميائية (فولتية البوابة) لذرة الكوبالت. ولقد أظهرت التجارب التي تستخدم رابطات (Linkers) أقصر (قِرَن أقوى) إمكانية أكبر لقياسات الموصلية التي تقترح استخدام آلية نفقية كوندو

(Kondo-assisted tunneling mechanism). هذا وقد تم توصيف مجال الإلكترونيات الجزيئية بمزيد من التفصيل في الفصل العاشر.

يعتبر تنميط التجميع الذاتي أحادي الطبقة على الذهب (SAMs on Gold) مجالاً آخر يتم السعي نحوه بنشاط كتقانة لإنتاج بنى ميكروية ونانوية محددة جيداً. وأن والدافع الرئيسي وراء تطوير تقانات تصنيع جديدة باستخدام التجميع الذاتي هو توفير مسار سريع وغير مكلف لمواد ذات بنية نانومترية المقياس. يوفر التجميع الذاتي نهجَ "من أسفل إلى أعلى" لهيكلة تصنيع مكملة لتقانات الطباعة الحالية بالليثوغرافيا الضوئية، وربما يوفر، في المستقبل، التوصل إلى أنظمة حجوم لا يمكن تحقيقها فعلياً في تنميط الطباعة بالليثوغافيا الضوئية. ولقد أعيد النظر بالموضوع بشكل معمق[12]؛ وسنعطي هنا أمثلة عديدة تبين الأساليب المختلفة التي استخدمت في تنميط التجميع الذاتي أحادي الطبقة.

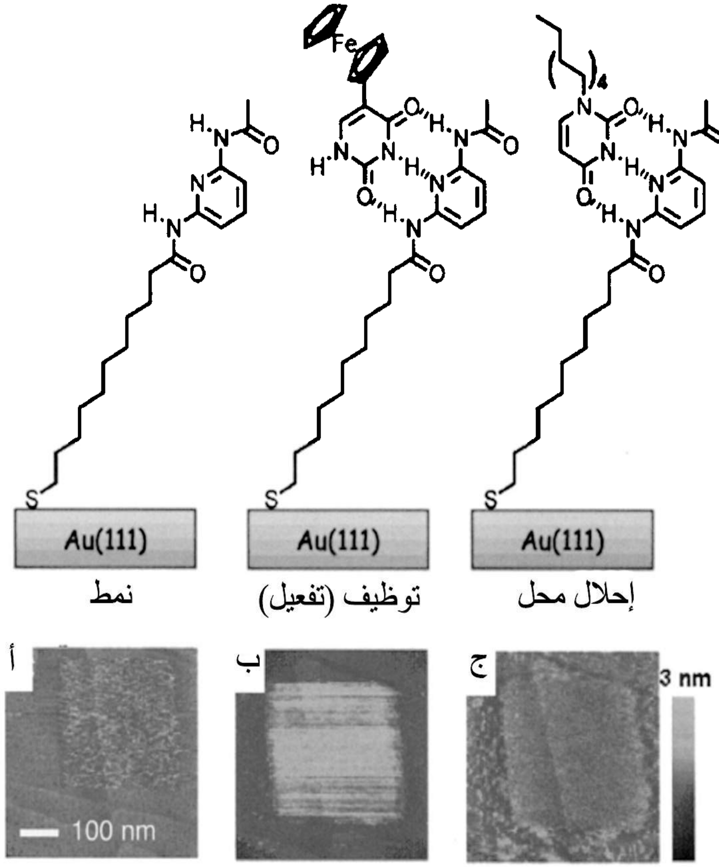
ولقد جرت العادة باستخدام مجهرية المسح النفقي (STM، التي تم وصفها في الفصل الثالث) كوسيلة قادرة على تصور استبانة بمقياس جزيئي. وقد تبين في الآونة الأخيرة أنه يمكن أيضاً استخدام مجهرية المسح النفقي (STM) كأداة لتنميط ليثوغرافية التجميع الذاتي أحادي الطبقة (SAM). وقد عرض تنميط الـــDodecanethiol SAMs من خلال تطبيق نبضات فولتية (Voltage pulses) بواسطة مجهرية المسح النفقي (STM) في مواقع مختلفة، التي أدت إلى إزالة كاملة للطبقة الأحادية العازلة في هذه المواقع (الشكل 5.2) [13]. يمكن عندئذ إعادة إدخال جزيئات مترافقة (Conjugated) في مواقع مكشوفة لاحقة في الطبقة الأحادية. توضح الصور الناتجة من مجهرية المسح النفقي بشكل واضح إدخال لجزيئات أكثر موصلية في مواقع محددة في الطبقة الأحادية.

لقد استخدمت تقانة التنميط بمجهرية المسح النفقي (STM) نفسها لدمج وظائف التعرف الجزيئي (Diacyl 2,6-diaminopyridine) في ثقوب أحدثت في الطبقة الأحادية العازلة[14]. ثم تحقق إنجاز الفاعلية الكهربائية (Electroactive functionalization) للطبقة الأحادية من خلال الرابطة الهيدروجينية اللاتساهمية (Noncovalent) لليوراسيل المنتهي بالفيروسين المكمل (Complementary ferrocene-terminated uracil). (الشكل 6.2 أ و ب).



الشكل **5.2**. (أ) تمثيل تخطيطي للتنميط بمجهرية المسح النفقي STM للتجميع الذاتي أحادي الطبقة. (i) تصوير بمجهرية STM للتجميع الذاتي أحادي الطبقة (SAMs) مع رأس محيز (tip bias) V_b، (ii) إزالة SAMs عن طريق تطبيق نبضة V_p على ركيزة الذهب؛ (iii) نفس ما جاء في (ii) ولكن في محلول من الأوليغوميرات (Oligomers) المترافقة؛ (iv) إدخال الأوليغوميرات (Oligomers) المترافقة في مواقع منمطة. (ب) صورة بـــ STM لتجميع ذاتي أحادي الطبقة (SAMs) بالدوديكنثيول (Dodecanthiol) وبالأوليغوميرات (Oligomers) المترافقة. (i) صورة STM بعد نبضات متتالية في ثلاثة مواقع مختلفة تشير إلى إدخال جزيئات (قمتين) وحفرة (Pit) واحدة بدون إدخال. (ii) تصوير المنطقة نفسها بعد بضعة دقائق أظهر امتزازاً في الحفرة المتبقية. (iii) تنميط مبرمج مكون من دوائر راسمة شكل مستطيل. (iv) الصورة الناتجة لتجميع ذاتي أحادي الطبقة (SAMs) منمطة بالدوديكنثيول بعد الامتزاز الكيميائي للأوليغوميرات المترافقة

(Conjugated Oligomers) يظهر الإطار المستطيل المنتج. (من المرجع 13 بتصريح من المعهد الأمريكي للفيزياء).



الشكل 6.2 تشكيل مجمعات جزيئية وصور بمجهرية المسح النفقي المرادفة. (أ) صورة بمجهرية STM لـــرابط(DAP) **diacyl 2,6-diaminopyridine (DAP) decanethiol** وقد أقحم في طبقة أحادية محاطة بديكانثيول. (ب) صورة بعد ترابط الـــ **(Fc-uracil)** الكهروناشط **electroactive** المكمل مبينة ازدياد في ارتفاع التباين الظاهري المتعلق بالتيار. (ج) نمط "ممسوح" بعد استبدال العصف الكهروناشط **(Electroactive guest)** بمزيد من ديودوسيل أكثر عزلاً، لـــيوراسيل فعال **(Functionalized Uracil)** . (من المرجع 14 بإذن من الجمعية الكيميائية الأمريكية).

يمكن في وقت لاحق أن "يمحى الفيروسين–يوراسل (Ferrocene-uracil) الناشط كهربائياً باستبداله بجزيء أكثر عزلاً يحتوي على سلسلة دوديسيل (الشكل 6.2 ج). لقد أظهرت هذه الدراسات فائدة مجهرية المسح النفقي كتقانة تنميط بالمقياس النانوي، وبيّنت كيف يمكن استخدام التفاعلات اللاتساهمية للتحكم، عكسياً، بالخصائص الإلكترونية لمجهرية المسح النفقي المعتمدة على المجمعات الجزيئية. وتجدر الإشارة، مع ذلك، إلى أن ليثوغرافيا مجهرية STM، وهي سيرورة بطيئة نسبياً وتستغرق وقتاً طويلاً لتنميط تجميع ذاتي أحادي الطبقة، وبالتالي فإنها في الوقت الراهن ليست مجدية اقتصادية كتقانة تصنيع ميكروية.

أما الطباعة بالتلامس الميكروي (Microcontact) أو µCP، انظر القسم 6.1)، المطورة من قبل وايتسايدس وزملائه (Witesides and Coworkers)، فهي نهج قوي لتكوين أنماط من التجميع الذاتي بطبقة أحادي الطبقة على الذهب وبسيرورة موازية.[12,15] والتقنية ليست ليثوغرافية ضوئية لتشكيل أنماط SAMs لتشكيل أنماط SAMs أحادية ذات أبعاد جانبية دون ميكروية Submicron. في هذه الطريقة، يتم تحميل ختم مرن (Elastomeric stamp) وهو مطاط تركيبي من مادة بوليديميثيلسيلوكسان (Polydimethylsiloxane PDMS) بـــ "حبر"، عادة يكون محلول من جزيئات الكانيثيول (Alkanethiol) ويتم نقله ببساطة إلى الـــ "ورقة"، هي عادة ركيزة من الذهب (الشكل 7.2). يمكن بعد ذلك إدخال تجميع ذاتي أحادي الطبقة مختلفة في مناطق غير مشتقة (Underivatized) بعد إنشاء النمط الأولي، أو يمكن تنميش الذهب تحت المناطق غير المشتقة (Underivatized regions) للتجميع الذاتي أحادي الطبقة باستخدام طريقة تنميش كيميائية.

يكون النمط على ختم الـــ PDMS عادة مكملاً لقالبه (Template)، الذي يتم إنشاؤه باستخدام تقانات ليثوغرافية معيارية بتصنيع ميكروي (أي ليثوغرافيا ضوئية، وليثوغرافيا حزمة الإلكترونات، وغيرهما). وهذه التقانة هي وسيلة بسيطة وسريعة وغير مكلفة لتكوين نسخ متعددة من تجميع ذاتي أحادي الطبقة منمطة، لأن الوقت المستهلك والليثوغرافيا المكلفة يتم استخدامهما فقط لإنشاء النسخة الرئيسية (Master)، كما ويمكن استخدام ختم الـــ PDMS عدة مرات قبل حصول تشوه في النمط. وهنالك ميزة أخرى للطباعة بالتلامس الميكروي (µCP) تتفوق بها على الليثوغرافيا الضوئية هي قابلية

الأولى في تنميط السطوح المنحنية.[16] ومن ناحية أخرى، من محدوديات وتقانة الطباعة بالتلامس μCP ضعف الاستبانة عند الأطراف، وعدد من مواقع الخلل في التجميع الذاتي للطبقات الأحادية المنفذة (SAMs).

تمثل الليثوغرافيا النانوية بالقلم المغطس (Dip-Pen Nanolithography DPN، انظر الفقرة 6.1)، المطورة من قبل ميركين وزملائه (Mirkin and Coworkers)، نهج مماثل لتقنية "الحبر" و "والورقة" في تنميط التجميع الذاتي أحادي الطبقة على الذهب.[17] ينطوي هذا النهج على استخدام رأس مجهر القوة الذرية (Atomic Force Microscope AFM) (انظر الفقرة 4.3) كـــ "قلم" لنقل "حبر" Alkanethiol من خلال الظاهرة الشعرية (Capillary) إلى أسفل الركيزة الأساسية من الذهب (الشكل 8.2). حالياً، هذه التقانة ليست قابلة لتصنيع النمط السريع كما هو حال منهجية الختم بطريقة الطباعة بالتلامس الميكروي (μCP)، ومع ذلك، يمكن لطريقة القلم المغطس (DPN) أن تطلق كميات ضئيلة من الجزيئات من vHs مجهر القوة الذرية إلى الركيزة مع استبانات مماثلة لتقانات تنميط ذات استبانات عالية أكثر تكلفة مثل ليثوغرافيا حزمة الإلكترونات (~ 10 nm).

1.3.2.ج. طبقات السليكون العضوي الأحادية

Organosilicon monolayers

إن طبقات السليكون العضوي الأحادية (Organosilicon SAMs) التي تم إنشاؤها من الامتزاز الكيميائي Chemisorption للألكيلسيلاينات ($RSiX_3$ (Alkylsilanes)، R_2SiX_2 أو R_3SiX_2، حيث R هي سلسلة الألكيل و X هو كلوريد أو هيدروكسيل – تختم به سلسلة الألكيل) على أسطح السليكا الهيدروكسيلية هو صنف آخر ومهم من التجميع الذاتي أحادي الطبقة (SAM)[9].

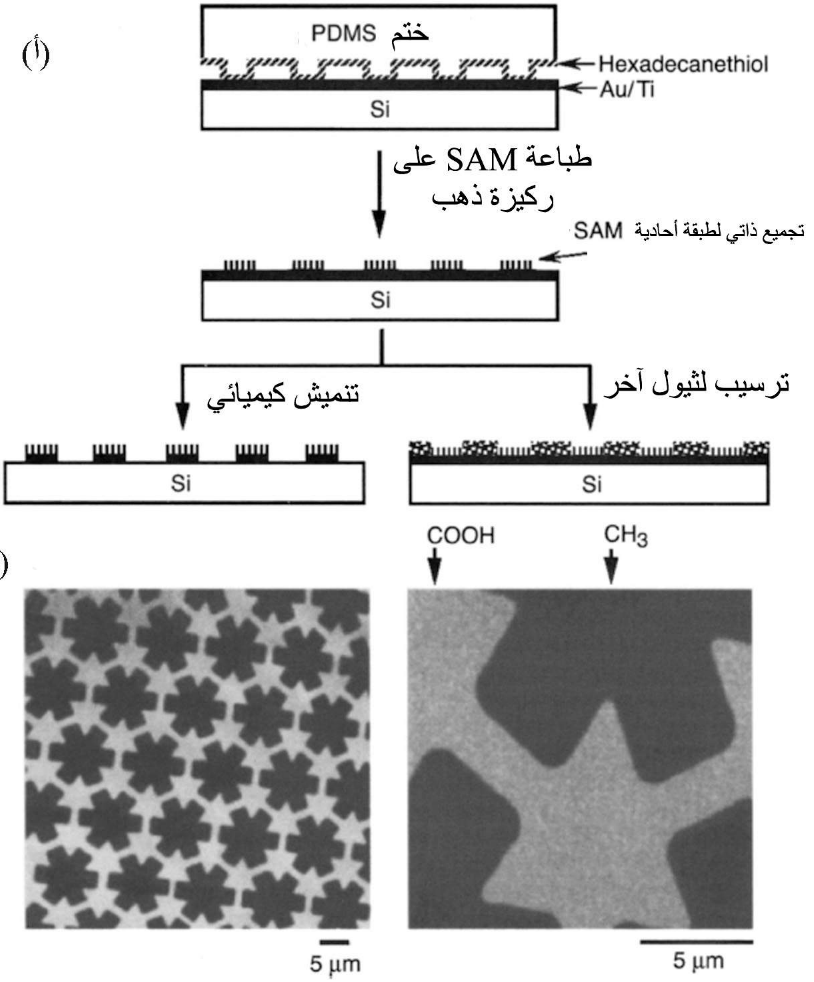
وكما هو الحال مع ألكانثيولايت التجميع الذاتي أحادي الطبقة (Alkanethiolate Alkanethiolate SAMs)، يمكن الحصول على طبقة أحادية ذاتية التجميع في محلول أو في طور البخار، وهو ينتج في المقام الأول من طريق وصل طرف مجموعة السطح النشط (سيلان

Silane) بالركيزة (سيلانول Silanol). ومقارنةً بالتجميع الذاتي أحادي الطبقة على الذهب SAM، يصعب تحقيق تجميع ذاتي أحادي الطبقة عالي الجودة من محلول مبني على مادة الألكيل سيلان Alkylsilane الكيميائية، ويعود ذلك إلى عوامل عديدة تساهم في السيطرة على تشكيلها مثل: درجة الحرارة، وكمية الماء الموجودة خلال سيرورة التجميع أحادي الطبقة. يتم ربط الجزيئات أحادية الطبقة إلى الركيزة من خلال رابطات سيلانول (Silanol linkages) فردية، فضلاً عن كونها مترابطة مع الجزيئات المجاورة من خلال شبكة بوليسيلوكسان (Polysiloxane) واسعة على السطح. مع ذلك، وبمجرد تشكيلها، فإن طبقات السليكون العضوية الأحادية تصبح قوية للغاية نتيجة لشبكة من الرابطتين القويتين Si-O-Si اللتين تربطان الطبقة الأحادية تساهمياً إلى السطح، وإلى نفسها.

كذلك، تم تطوير تقانة لتكوين أنماط معقدة من الذهب على ركائز من السليكون باستخدام التفاعلات البينية المبنية على طبقات أحادية من كيميائيات الثيول العضوي ومن السليكون العضوي.[18] وتستخدم التقنية المعروفة بالطباعة بالانتقال النانوي (Nanotransfer Printing (nTP))، التجميعات الذاتية أحادية الطبقة كـــ "غراء" تساهمي و"كمحرر" لطبقات نقل المادة من الأختام المنمطة إلى الركيزة. يمكن توليد مجموعة متنوعة من الأنماط المعقدة من طبقة واحدة أو من عدة طبقات على طبقات أحادية مجمعة ذاتياً (SAMs) مع استبانة نانومترية على كلتا الركيزتين المرنة والصلبة باستخدام إما أختام بولمرية صلبة أو طرية.

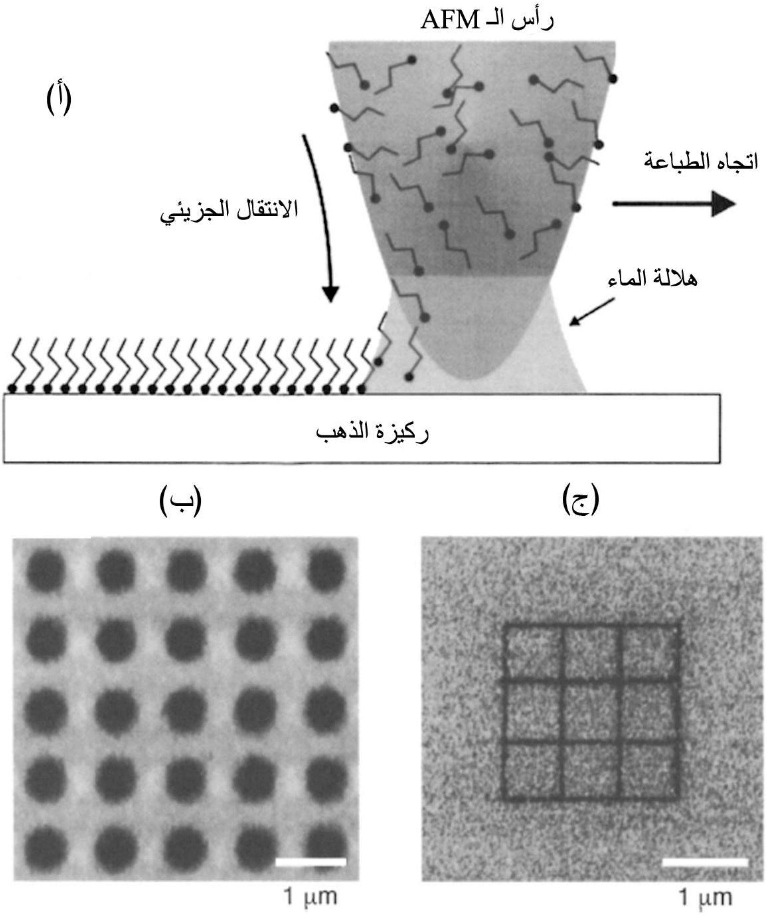
في إجراءات الطباعة بالانتقال النانوي (Nanotransfer Printing -nTP) (الشكل 9.2)، يتم تكوين طبقة أحادية من الـــ (3-Mercaptopropyltrimethoxysilane MPTMS) على رقاقة (Wafer) من السليكون، مما يؤدي إلى سطح بيني يحتوي على ثيول متفاعل. ثم يتم استخدام ختم PDMS مطلي بالذهب المبخر حرارياً للطباعة على هذا السطح عالي التفاعل. ولأن الذهب لا يلتصق بقوة إلى PDMS، فإنه ينتقل بكفاءة إلى مجموعات الثيول الموجودة على الـــ SAM عندما يحمل على التلامس مع الركيزة. وكما هو الحال مع μCP، فإن مناطق الختم التي تلمس الـــ SAM فقط تُنتقل إلى الركيزة ليتكون النمط على الطبقة الأحادية. وتكون استبانة الحافة (Edge resolution) للأنماط المكونة ممتازة وبمستوى استبانة الختم نفسه.

(أ)

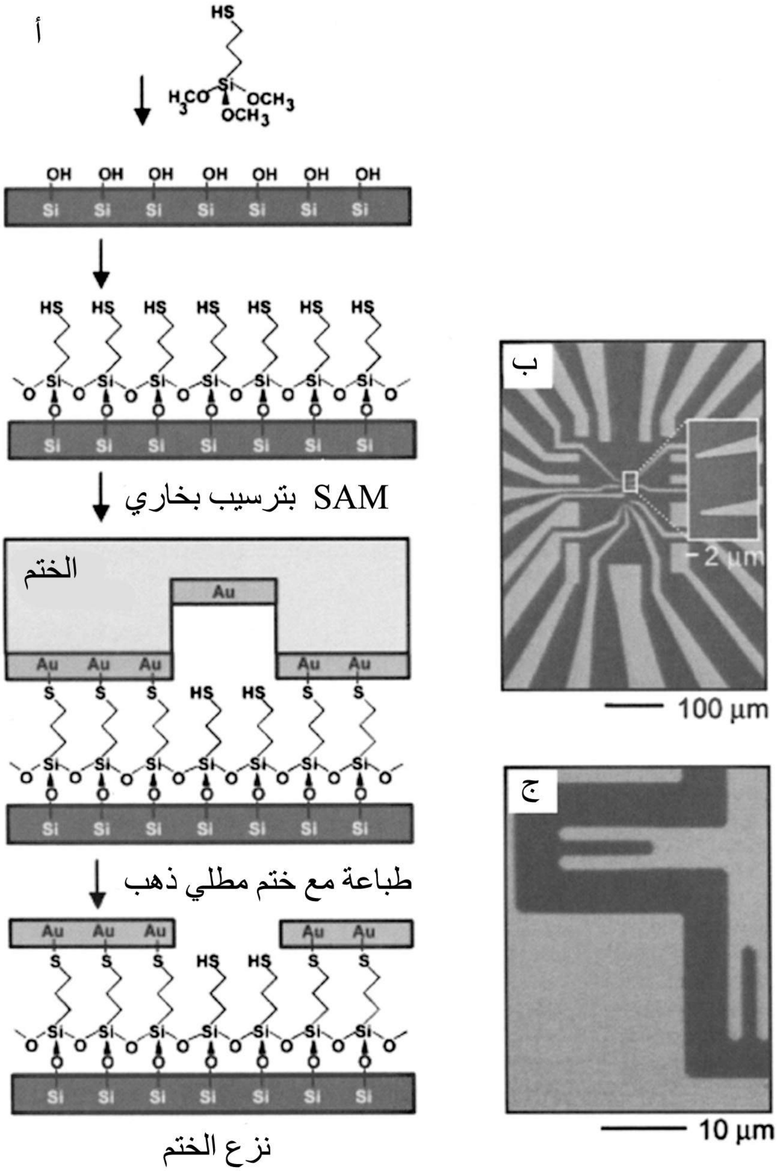


(ب)

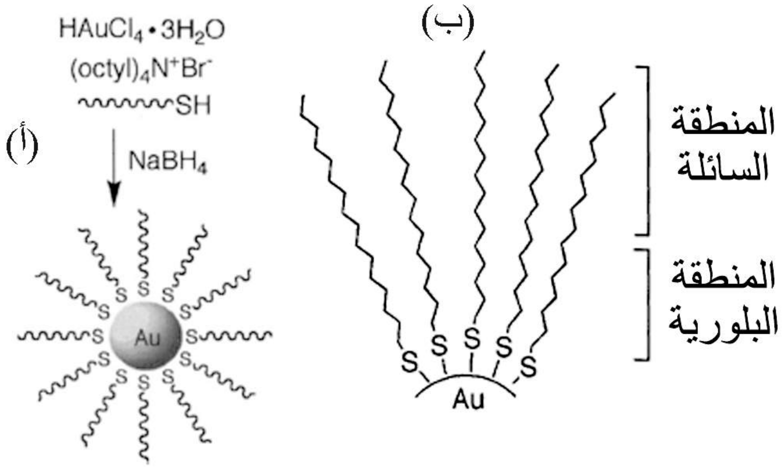
الشكل 7.2 (أ) توضيح تخطيطي لطريقة الـطباعة بالتلامس الميكروي (µCP) لتنميط الألكانيثيول (Alkanethiol) (Hexadecanethiol-HDT) على ركيزة ذهب مسطحة. (ب) صورتان بمجهر القوة الجانبية (Lateral Force Microscope-LFM) (بتكبيرين مختلفين) لركيزة ذهب منمطة بالتجميع الذاتي أحادي الطبقة منتهية بمجموعات رأسية مختلفة كيميائياً (HDT - CH_3 و 16-mercaptohexadecanoic Acid-COOH). ينتج تباين الصورة (image contrast) من الفروقات في قوى الاحتكاك بين السطح ورأس المجس. يظهر التجميع الذاتي أحادي الطبقة المنتهي بحمض الكربوكسليك عالياً قياساً لقوى الاحتكاك (المناطق المضاءة)، والـ SAM المنتهي بالميثيل يظهر قياساً منخفضاً لقوى الاحتكاك (المناطق المظلمة) (من المرجع 12 بإذن من WILEY-VCH فيرلاغ شركة محدودة وشركاه).



الشكل 8.2 (أ) تمثيل تخطيطي لليثوغرافيا النانوية بالقلم المغطس (DPN). توجه هلالة الماء (Water meniscus) المتشكلة بين رأس الــ AFM وركيزة الذهب جزيئات الثيول على الركيزة. يتم التحكم في حجم هلالة الماء بواسطة الرطوبة النسبية وهي بدورها تؤثر في مجمل استبانة DPN. (ب) صورة LFM لمصفوفة من بقع الأوكتاديكانيثيول (Octadecanethiol Dots) على سطح الذهب مولدّة نتيجة إبقاء رأس الـِ AFM المطلي ODT على تماس مع الــسطح لــ ca. 20 s. (ج) صورة LFM من شبكة جزيئية تتألف من ثمانية خطوط (nm 100 في العرض و 2 µm في الطول) (من المرجع 17 بإذن من الجمعية الأميركية لتقدم العلوم).



الشكل 9.2 (أ) تمثيل تخطيطي لإجراء الطباعة بالانتقال النانوي (nTP) بغية تكوين أنماط من الذهب على ركائز السليكون (Si). صورتان ميكرويتان بصريتان لنمط من الذهب متشكلتان بالطباعة بالانتقال النانوي على (ب) رقاقة من السليكا، و(ج) ورقة رقيقة من البلاستيك (الأورغانوسيلسيسكيوكسان بولي المعدل (تيريفثالات الاثيلين)] [Organosilsesquioxane] modified poly(ethylene terephtalate)، مما يدل على سعة تطبيق التقنية (من المرجع 18 بإذن من الجمعية الكيميائية الأمريكية).



الشكل 10.2 (أ) الإجراء القائم على المحلول الذي طوره بروست وشيفرين (Brust and Schiffrin) لتركيب ألكانيثيولايت مستقر من جسيمات ذهب نانوية. (ب) يظهر التوضيح التخطيطي سطحاً منحنياً ومناطق مختلفة لجسيم SAM نانوي.

إن هذه التقانة متعددة فعلاً لاستخدامها ركائز أخرى محتوية على مجموعات هيدروكسيل سطحية وذلك لتكوين أنماط ميكروية ونانوية من الذهب على الـ SAMs. إن إجراء الطباعة بالانتقال النانوي (nTP) هو نهج كامن لتصنيع أجهزة إلكترونية بمقياس جزيئي تستخدم الـ SAM على هيئة طبقات من عوازل كهربائية (Dielectrics) ومن أنصاف الموصلات.

2.3.2. طبقات أحادية من ثيول عضوي على سطحيات الكتل المعدنية Organothiol monolayers on faceted metal clusters

بالإضافة إلى توفير طرق متعددة الأغراض في توظيف (Functionalization) الأسطح المسطحة من الذهب، لعبت كيمياء SAM دوراً أساسياً في تطوير تقنية حماية الكتل المعدنية بطبقة أحادية من مادة واقية (Monolayer Protected Clusters-MPCs)، يشار إليها بـــ "الجسيمات النانوية". تشكل الجسيمات النانوية المعدنية موقعاً فريداً وغير مستكشف نسبياً من المواد، إذ يمكن ضبط خصائصها الفيزيائية والكيميائية والإلكترونية وفقاً لحجمها.

إن أحدى أكثر "الطبقات الأحادية الواقية" شيوعاً هي كتلة الذهب – الالكاينثيولايت المستقر Alkanethiolate-stabilized gold cluster المركبة بطرق

طور المحلول. [19] في هذا الإجراء، يوفر الاختزال (Reduction) الكيميائي لملح الذهب بواسطة عامل مختزل هو الهيدريد بوجود ليغاندات (Ligands) مغمسة بالثيول لتجهيز الجسيمات النانوية في طبقة الوقاية الأحادية المحمية المطلوبة (الشكل 10.2 أ). إن الطبقة الأحادية المجمعة خلال تشكيل الجسيمات النانوية تحمي لب الذهب من التكتل (Agglomeration). ويمكن للتحكم الدقيق في شروط التفاعل إنتاج أحجام متنوعة ومختلفة للب (1.5 nm – 8 nm).

إن SAMs المجمعة فوق الـ MPCs هي بالفعل مختلفة عن الـ SAMs المجمعة فوق الأسطح المسطحة من الذهب. **أولاً**، لأن أسطح الجسيمات النانوية تكون متعددة (Highly faceted)، وبالتالي تحتوي على العديد من مواقع الخلل في الحافات والقمم (Vertices). **ثانياً**، بسبب تحدب السطح وخلافاً للطبقات الأحادية على الأسطح المسطحة من الذهب، فإن جسيمات الـ SAMs تشع إلى الخارج من اللب. **ثالثاً**، تَعرض بنية الطبقة الأحادية لكل من المناطق الداخلية شبه البلورية (التي توفر استقراراً على المدى الطويل ضد التكتل الذي يحصل في الهواء وفي المحلول)، وتراكم المائع على محيط الطرف الخارجي (الشكل 10.2 ب). لقد جعلت هذه السمات من الجسيمات النانوية وسيلة قابلة لدراسات الظواهر الخاصة بالسطوح البينية الكيميائية، وسمحت بتوصيف المميزات الأخرى باستخدام تقانات معيارية لِطور- المحلول مثل "الرنين المغناطيسي النووي" (NMR)، والأشعة تحت الحمراء (IR)، والتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية – المرئية (UV-Vis).

ومن المزايا المهمة للجسيمات النانوية أيضاً قدرتها على تعديل سطحها من خلال تفاعلات تبادل المكان (Place exchange reactions)، حيث تنقل ليغاندات الثيول (Thiol ligands) الجديدة الواردة طبقة الثيولات الأحادية على الـ MPC الأصلية لكي توفر مجموعات مخلطة من طبقة أحادية واقية (MPCs). [20] بالإضافة إلى ذلك، لقد ثبت أن الألكاينثيولايت (Alkanethiolate) الداعم للطبقة الأحادية قوي البنية بما يكفي للسماح لتفاعلات متنوعة من التعديلات التساهمية أن تنفَّذ إلى السطح البيني للطبقة الأحادية، وذلك يوفر طريقاً لتعديل صناعي (تركيبي) لسطح الجسيمات بعد التركيب، مما يعزز إلى حد كبير تنوع الوظائف التي يمكن أن ترتبط بالجسيمات النانوية. علاوة على ذلك، فإن جزيئات الـ SAM النانوية دينامية في طبيعتها، وتوفر قدراً من الحركية إلى الألكانيثيولايت (Alkanethiolates) على السطح. لهذه الغاية، وضح روتيللو (Rotello) وزملاؤه دور السيطرة الشعاعية (Radial control) للتفاعلات ضمنجزيئية داخلي (Intramolecular) داخل الـ SAM،[21] فضلاً عن القولبة Templation

وسيرورات التعرف الجزيئية للجزيئات الصغيرة من خلال التفاعلات الجزيئية الداخلية عند السطح البيني.[22]

4.2 التجميع الذاتي بالكهرباء الساكنة Electrostalic self assembly

في الوقت الذي أثبتت فيه تفاعلات فان دير وولز قوتها في تشكيل طبقات أحادية مجمعة ذاتياً ولأغراض أخرى مثل تكوين جزيئات كروية، [23،24] فإن هذا النوع من التفاعل يقدم سيطرة محدودة وتنوعاً لإنشاء بنى مجمعة. ينبع ذلك من حقيقة أن تفاعلات فان دير وولز هي في الحقيقية ضعيفة نسبياً، ولا يمكن التعامل معها في المستوى الجزيئي.

توفر تفاعلات الكهرباء الساكنة، ومنها بما في ذلك تفاعلات رابطة الهيدروجين، بديلاً هاماً. فمن وجهة النظر الكيميائية، تعزز القدرة على وضع المجموعات المشحونة على هيكل بوليمري أو جسيمات نانوية إلى حد كبير نمطية وحدات البناء المستخدمة في سيرورة التجميع. فمن الممكن تصميم وحدات بناء نانوسكوبية (Nanoscopic) بالخصائص المطلوبة لنقل المكونات المجمعة مثل المجموعات المشحونة، والترابط الهيدروجيني ، وبالتالي يمكن تجميعها في بنى ماكروسكوبية بحيث يمكن دراسة خصائصها واستغلالها. وعلاوة على ذلك، قد يتم بناء مواد جديدة ومركبات نانوية تمتلك الخصائص الفريدة للمجموعة التي تختلف عن خصائص وحدات البناء المقابلة الفريدة.

سوف تغطي الأقسام الفرعية التالية مقاربات مختلفة لتكوين وتجميع بنى ثلاثية الأبعاد باستخدام تفاعلات الكهربائية الساكنة، بالانتقال من المبسط والمتنوع إلى تقانة الترسيب طبقة تلو طبقة، وإلى أساليب رامية إلى إنشاء مركبات ثلاثية الأبعاد بأشكال محددة.

1.4.2. الترسيب طبقة تلو طبقة Layer-by-layer (LBL) deposition

إن الطريقة المباشرة لوصل الفجوة بين العالم الجزيئي والعالم الماكروسكوبي (Macroscopic) وفي الوقت نفسه لحث مستوى معين من الترتيب، هي بترسيب المادة على السطوح. يمكن التعامل مع الركائز الصلبة (Solid substrates)

بسهولة، وتناولها، كدعائم لأغشية رقيقة، تحدد شروط حدود مكانية للمادة المرسبة، ومن ثم تحث الترتيب على المستوى الجزيئي بالنسبة إلى إحداثية ماكروسكوبية (سطح الركيزة). وإلى جانب تصرفها كدعائم، يمكن أيضاً لركائز أخرى مختلفة أن توفر خصائص وظيفية. على سبيل المثال، إن استخدام ركائز شفافة تمكن من التعبير عن خصائص بصرية – فيزيائية للمادة المدعمة، والحصول على ركائز تحمل غشاءً مصمماً مسبقاً يمكن استخدامها كإلكترودات كهربائية للتحسس، ولغيرها من التطبيقات.

منذ أوائل تسعينيات القرن الماضي، تم تطوير ما يسمى بتقانة الترسيب "طبقة تلو طبقة" (Level-by-level deposition LBL) لتكون وسيلة بارزة لصنع طلاءات (Coatings) مصممة ومفصلة للأسطح.[25] تم في البداية تطبيق الـــ LBL على البوليمرات، ولكنها استخدمت في وقت لاحق مع الجسيمات النانوية، ومع العديد من الأنواع متعددة التكافوء (Multivalent species).[26] تستخدم الطريقة التجاذب الكهروستاتيكي بين المجموعات ذات الشحنات المتعاكسة على بوليمرات / جسيمات نانوية مختلفة كقوة دافعة للالتصاق بالسطح. تكمن قوة الـــ LBL، في جزء منه في بساطتها. أولاً، لإمكانية تعديل سطح المادة الصلبة الداعمة لكي يحمل مجموعات مشحونة. وعادة يتحقق ذلك عن طريق تعديل الأسطح الشائعة إما عن طريق تفاعل كيميائي أو عن طريق امتزاز جزيئات تحمل المجموعات المشحونة. تغطس بعدئذٍ الأسطح المشحونة في محلول متعدد الأيونات (Polyion) ذي شحنات متعاكسة خلال فترة قصيرة (تتراوح بين دقائق لمحلول كهربائي متعدد (Polyelectrolytes) وإلى ساعات في حالة جزيئات نانوية من الذهب). في ظل الظروف المناسبة، تحتوي كمية البوليمر الممتزة على أكثر من عدد التكافؤ (Stoichiometric Number) للشحنات على الركيزة؛ كنتيجة لذلك تنعكس شحنة السطح المعرض. ولهذا الأمر نتيجتان مهمتان : **(الأولى)** تنافر المواد الفائضة، التي تجرف بعيداً من قبل المذيب الشاطف قبل ترسب الطبقة التالية (بالتالي تتحقق عملية الترسيب)، و **(الثانية)** لتمكين ترسيب طبقة ثانية على أعلى الطبقة الأولى. وبذلك تتم عملية تنمية الطلاء الغشائي بدورات ترسيبية متتالية من بوليمرات ذات شحنات متناوبة (الشكل 11.2)، ويتم في كثير من الأحيان مراقبتها بقياس استقطابية الضوء (Ellipsometry) ، وبمطيافية الأشعة فوق البنفسجية – المرئية (UV-Vis Spectrometry).

يمكن للأغشية التي تم تحضيرها بالـــ LBL أن تكون منتظمة للغاية، ولها استقرار حراري جيد ومقاومة الذوبان في معظم المذيبات العضوية. هذا وتفرض الحقيقة

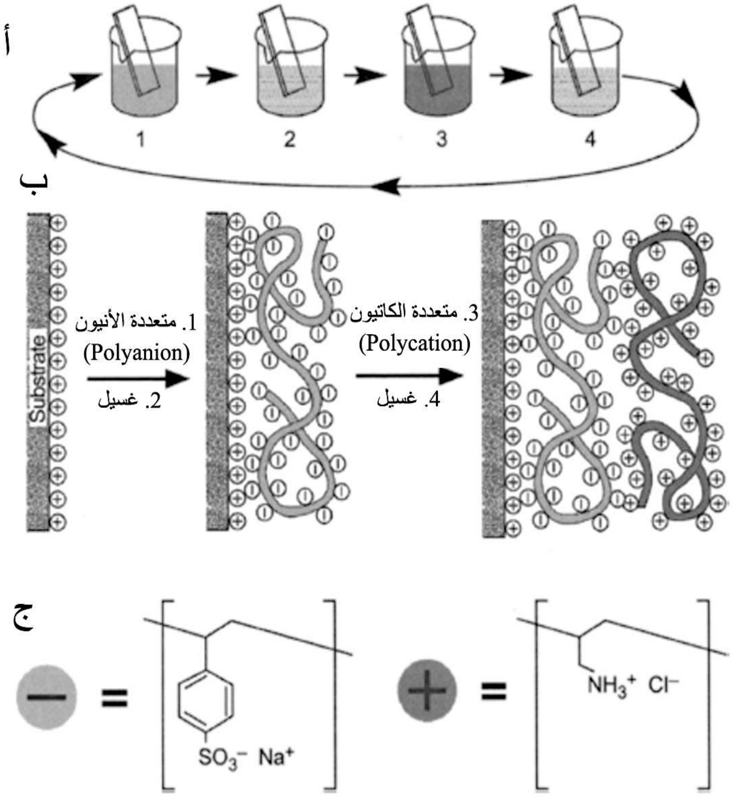
أن تفاعل الكهربائية الساكنة تستوفي أقل متطلبات حيز (Steric demand) (مقارنةً بجميع التفاعلات الأخرى) فائدتها في جعل LBL إلى حد ما غير حساسة للعيوب المحلية في الطبقات الداخلية. وهناك ميزة أخرى للـــ LBL هي امكانية تطبيقها على مجموعة واسعة من البوليمرات المشحونة والجسيمات النانوية، مع حساسية مختزلة للطبيعة المحددة للأيونات المعاكسة الشحنة (Counterions).

إن مفتاح التطبيق الواسع لأسلوب الـــ LBL فضلاً عن جدواه بشكل عام، هو على ما يبدو، في كسب الإنتروبيا (Entropy) الناجم عن التحرير واسع النطاق للأيونات معاكسة الشحنة وغشاء المذيبات عند التصاق البوليمر المشحون بالسطح.[26] وكمقاربة أولية يعمل الامتزاز على مقايضة التفاعلات الكهروستاتية بين مجموعات البوليمر المشحون وأيوناتها معاكسة الشحنة بتفاعلات مماثلة مع سطح الركيزة المشحون، مما يؤدي بالتالي إلى تغيير بسيط في الإنتالبي، وعليه فإن الإنتروبيا هي التي تحكم السيرورة، وليس الإنتالبي.

إن النتيجة المهمة لهيمنة الإنتروبيا تتصّب في أن عملية الترسيب سيمكن التحكم بها حركياً (Kinetically). ولكن ومع مزايا هذه السمة كما هو مبين أعلاه، إلا أنها تقع أيضاً ضمن حدود مقيدات الطريقة الرئيسية: فالبنى المتكونة تمثل أنظمة من البوليمرات المتميزة المحبوسة حركياً (Kinetically trapped). وعلى الرغم من أن كامل سماكة الغشاء ينمو عادة خطياً مع ترسيب كل طبقة ثنائية، إلا أن البنية الداخلية المتراصفة، هي رغم كل ذلك، غير واضحة، بسبب تداخل البوليمرات مع بعضها البعض (Interdigitating) الآخر، واختراقها لمجالات بعضها البعض الآخر. بالإضافة إلى ذلك، فإن الطريقة حساسة جداً بالنسبة إلى ظروف العمل مثل الرطوبة والجفاف وعدمه بين الدورات، وحتى لترتيب الترسيب النسبي لطبقات البوليمر.

مع ذلك، وفي الحدود الناتجة من السيطرة الحركية لعملية الترسيب بالـــ LBL، فإن النتائج لا يمكن تكرارها بسهولة، وبالتالي فإن فوائد طريقة الـــ LBL تتجاوز حدودها المرسومة في كثير من التطبيقات. إن إنشاء المزيد من البوليمرات من قبل وحدات وظيفية أخرى، وإدماج مواد غير عضوية (على سبيل المثال، الطين) وجسيمات نانوية تجعل التقنية طيِّعة في تصنيع طلاءات ذات خصائص ميكانيكية وكهربائية فريدة. إن الأغشية المصنعّة باستخدام الـــ LBL يمكنها أن تعمل كأجهزة استشعار حيوية،

وكأغشية فصل، وكطبقات من عوازل/أنصاف موصلات، الخ. وسيتم وصف الأمثلة البارزة على هكذا تطبيقات في الفقرات التالية.



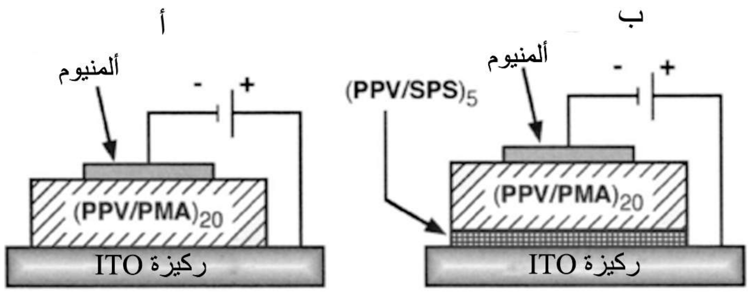
الشكل 11.2 غشاء منمى من خلال تقانة الــ LBL : (أ) تغطيس متكرر لشريحة ذات سطح مشحون في محاليل متعددة الأنيون (Polyanion) ومتعددة الكاتيون (Polycation) (الخطوتان 1 و 3 على التوالي) يتخللهما خطوتا الغسيل (2 و 4) ينتج من ذلك ترسيب متناوب لمتعدد أيونات (Polyions) مقابلة (ب). (ج) البنية الكيميائية لاثنين من متعددي الأيونات النموذجية: البوليسترين المسلفنة (SPS) والمتعدد (هيدروكلوريد الآليلامين) (PAH). (من المرجع 25 بإذن من الجمعية الأميركية لتقدم العلوم).

1.4.2.أ. توصيل أغشية LBL والثنائيات الباعثة للضوء (LEDs)

Conducting LBL films and light -emitting diodes (LEDs)

يسمح الترسيب المرتب لطبقات من بوليمرات معينة الجمع، والتعزيز والتضبيط الدقيق (Fine tuning) لخصائصها في الغشاء المتكون. وقد استغل كلٌّ من روبنر وزملائه (Rubner and Coworkers) الشحنة الضمنية في البوليمرات الموصلة كهربائياً نوع – P المشابة (p-type-doped) لصناعة أغشية متعددة الطبقات وموصلة.[27] وقد تجنب نهج LBL القائم على اشتقاق (Derivatizing) البوليمرات بمجاميع مشحونة، التي تؤدي عادة إلى بيئة منخفضة الاستقرار وذات موصلية ضعيفة. وقد استخدمت بوليمرات موصلة معروفة (على سبيل المثال، الـــ Polypyrrole أو البولي آنلين Polyaniline المشابين) كأجزاء رديفة أو مقابلة للتجميع؛ كما استخدم البوليسترين المسلفن (Sulfonated Polysterene - SP) كنظير تجميع (Assembly counterpart) أيضاً. ولقد أثبتت بنية الطبقة غير الواضحة (Fuzzy) (ناتجة من تداخل الطبقات على طول الركيزة العادية)، والتي عادة ما يتم أخذها كميزة سيئة، بأنها مفيدة في هذه الحالة، لأنها سمحت باستمرار سريان الكهربائية بين الطبقات الموصلة غير المتجاورة، وبالتالي تعزيز موصلية الغشاء. إن الأغشية المنتجة بهذه التقانة موحدة (Uniform) وشفافة، وذات موصلية تصل الى 40 S/cm، وفي بعض الحالات لا تتطلب سوى بضع دورات من ترسيب طبقة ثنائية لتحقيق موصلية مرضية. إن التطبيق الممكن لمثل هذه الأغشية هو في مجال طلاءات البلاستك المضادة للكهرباء السكونية (Anti-static).

لقد مهّدت النجاحات في تجميع البوليمرات المترافقة بطريقة LBL[28] الطريق لتصنيع الأغشية التي تؤدي وظيفة الثنائيات الباعثة للضوء (LEDs)[29،30]. وقد بنيت الدراسات الأولى، التي أجريت من قبل مجموعة روبنر، على أغشية متعددة الطبقات للبولي (فينيلين p- فاينيلين (Poly(p-phenylene Vinylene - PPV)) المترافق Conjugated مع نظرائها متعددات الأنيون على أنود إنديوم أكسيد القصدير (Indium Tin Oxide) (ITO، موصل شفاف)، مع تبخير ألمنيوم على أعلى الغشاء العامل ككاثود (الشكل 12.2).[31] ولقد تم تجميع البادئات الكاتيونية (Cationic precursor) من الـــ PPV مع البوليمر الأنيوني المناسب في أغشية رقيقة متعددة الطبقات بلمرتها في الموقع *(in situ)* لأكمل وجه مترافق، لشكل PPV باعث للضوء (وهذا دليل آخر على تنوع الـــ LBL).



الشكل 12.2. هندسة LBL لجهاز باعث للضوء: (أ) يتصرف متعدد الطبقات PPV/PMA بشكل مشابه لــ PPV وحده. (ب) تسمح الهندسة المعمارية الممزوجة لمتعدد الطبقات PPV/PMA على أعلى متعدد الطبقات من PPV/SPS بنقل أفضل للفجوات (Holes) بين الــ PPV/PMA والأنود ITO، مما يُؤدي إلى تعزيز التلألؤ الكهربائي (Electroluminescence). (من المرجع 32 بإذن من المعهد الأمريكي للفيزياء).

إن أغشية PPV التي تنتجها هذه التقانة غير مكلفة، وتبعث الضوء بشكل موحد ضمن مناطق واسعة مع مستوى إنارة مماثل لتلك التي تبعثها أغشية PPV وحدها، كما لها ميزة إضافية تتمثل في السيطرة على المستوى الجزيئي لسماكة الغشاء وتجانسه، وكذلك الأداء الشامل للجهاز.[31] فعلى سبيل المثال، تبين وجود تأثير ملحوظ في المقارنة بين استخدام الــ SPS والبولي (حمض الميثاكريليك) (PMA) كما هو نظيره في تجميع المحاليل الكهربائية الأنيونية المتعددة (Anionic polyelectrolyte). لقد أظهرت أغشية أخرى مؤسسة على PPV/SPS كثافات تيار أعلى بكثير، في حين تقدم مستويات تألق (لألأة) أقل بكثير مقارنةً بالأجهزة PPV/PMA . ويعزى ذلك إلى بعض الإشابة نوع p (p-Type Dopping) للــ PPV بواسطة الــ SPS ذي الحمضية النسبية، مما يكوّن أيونات مستقطبة Polarons وثنائية لاستقطاب Bipolarons . إن هذه المواقع، وإن كانت تعزّز الموصلية، إلا أنها تعرف أيضاً باسم مواقع كبح التلألؤ الفعّال (Luminescence quenching sites). ويمكن تسخير هذه الميزة لتحسين أداء الجهاز عن طريق تسهيل انتقال الفجوة (Hole) بين الأنود وغشاء PPV/PMA الذي يشع

ضوءاً.[32] وبالفعل، فإن الأجهزة التي كونت من خلال وضع بعض الطبقات الثنائية من الـــ PPV/SPS بين الـــ ITO وغشاء الـــ PPV/PMA (الشكل 12.2 ب) الذي يعرض مستويات إنارة أعلى من مستوى إنارة جهاز مصنوع من PPV وحده، وهو عادة من مرتين إلى أربع مرات أكثر كفاءة.

1.4.2 ب. LBL مع جسيمات نانوية معدنية في تطبيقات التحسس

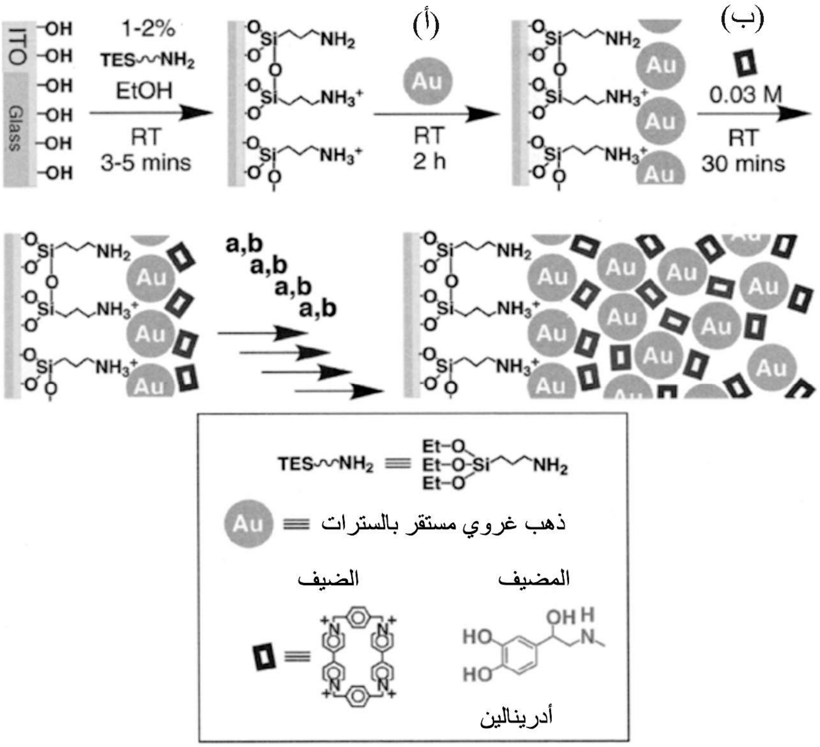
LBL with metallic nanoparticles for sensing applications

يؤدي تعديل السطوح الموصلة بواسطة أغشية من مواد مترسبة إلى تكوين إلكترودات وظيفية. وكما هو مبين سابقاً، لهذا الأمر أهمية كبيرة في تطوير المكونات الإلكترونية، وفي تحقيق آفاق واعدة فيما يتعلق بتطبيقات التحسس الكهروكيميائية. وقد استخدمت جسيمات نانوية من الذهب المستقرة بالسترات (Citrate-stabilized gold) وذات شحنة سالبة لتجميع الجزيئات موجبة الشحنة المتكونة على الالكترود بطريقة الـــ LBL (الشكل 13.2).[33،34] وتعود الفكرة الرئيسية هنا إلى تكوين غشاء انتقائي لجزيئات كهربائية نشطة حليلية (عديمة الهيئة) (Electroactive analyte) في شكل شبكة جسيمات نانوية مطعمة بجزيئات مضيفة (Host molecules). من شأن هذا الغشاء جذب الحلائل Analytes المناسبة فقط من عموم المحلول وتركيزها على سطح الالكترود فيما يتصرف كحاجز أمام الجزيئات غير الملائمة. إن لتكامل الجسيمات النانوية المعدنية في عملية التجميع بالـــ LBL بعض المزايا الواضحة منها:

أولاً، إن الصفيفة المتراصة (Stratified Array) ثلاثية الأبعاد المجموعة من الجسيمات النانوية توفر المنصة المسامية لتجميع الجزيئات المضيفة، مما يؤدي إلى مساحة إلكترود عالية تعمل على تعزيز كفاءة التحسس.

ثانياً، يسمح التوصيل بالجسيمات النانوية المعدنية تحسس الحلائل النشطة كهربائياً (Electroactive analytes) والمعقدة للمضيف بوسائل كهروكيميائية.

ثالثاً، تسمح طريقة الـــ LBL بضبط حساسية الجهاز، حيث بزيادة عدد طبقات الجسيمات النانوية/المظيف تتعزز إشارة التحسس الكهروكيميائية مما يسمح بالكشف عن الحلائل عند تركيزات منخفضة جداً (10^{-5} - 10^{-6} M) .



الشكل 13.2 طريقة التجميع الكهروستاتيكية من أجل تكوين إلكترودات استشعار فاعلة (functionalized): خطوات ترسيب متناوبة (أ) جسيمات ذهب نانوية سالبة الشحنة، و(ب) جزئيات المضيف المشحونة موجباً. أثبت التعديل في الالكترودات في هذا الشكل مع المضيف حساسية عالية للكشف عن الأدرينالين (كالجزيء الضيف) (من المرجع 33 بإذن من قبل WILLEY-VCH فيرلاغ شركة محدودة وشركاه).

تمكنت الالكترودات المصنوعة من جسيمات الذهب النانوية، ومن الـ Bipyridinium cyclophanes (وهي مركبات مشحونة بشكل مضاعف إذ هي مطلوبة للـ LBL، الذي يحتوي على حجم معين، وتجاويف مستقبلة فقيرة بالإلكترونات) بنجاح من تحسس الجزيئات العطرية كالناقلات العصبية مثل الأدرينالين والدوبامين (Neurotransmitters adrenaline and dopamine).

إن انتقائية هذه الالكترودات المصنعة بواسطة هذه التقانة تنبع من بنية الجزيئات المضيفة. وقد تبين أن المطلوب هو وجود تطابق كامل بين حجم الجزيئات الحليلية Analyte وحجم أبعاد تجويف المضيف لتحسس الحليلة.

بالإضافة إلى ذلك، فقد تجلّى بناء الأجهزة متعددة الوظائف التي تجمع بين الطبقات التي تتكون من مضيفين مختلفين. إن تطبيق التنظيم الصحيح لترسيب الطبقات المختلفة المضيفة (الذي أثبت أنه عامل حرج[33]) مكّن من تكوين أجهزة بوظيفتين (Bifunctional) يمكنها الكشف عن نوعين من الحلائل.

1.4.2 ج. كريات LBL الجوفاء Hollow LBL spheres

إن عمومية طريقة الـــ LBL تسمح بتطبيقها على مختلف أنواع الأسطح المشحونة، بما في ذلك الأسطح ذات الطبولوجيا غير المستوية (Non-planar topology). وقد تم على سبيل المثال، تطوير تقانة مبنية على الـــ LBL لتكوين كبسولات من البوليمر (قوقعة كروية جوفاء من البوليمر) من قوالب من جسيمات مشحونة. [35,36] في هذا النهج، تم بالتناوب طلي جسيمات (من فورمالدهيد الميلامين موجبة الشحنة، وضعيفة الارتباط التصالبي (Weakly cross-linked) بطبقات من محاليل الكتروليتية متعددة سالبة الشحنة وموجبة (مثل، البوليسترين المسلفن (SPS) وبولي (هيدروكلوريد الآليلامين) (PAH)]. وقد تم ذلك عن طريق بعثرة جزيئات البوليمر في المحلول البوليمري المناسب لها، مع نبذ مركزي لاحق لترسيب وفصل الجزيئات المطلية. وتبع كل خطوة امتزاز، نبذ مركزي متكرر وشطف لإزالة البوليمر الممتز بشكل ضعيف أو غير الممتز. إن إخضاع الجسيمات المطلية بالالكتروليت المتعدد polyelectrolyte إما إلى ظروف حمضية قوية (Strongly acidic conditions) أو إلى تحلل تأكسدي يؤدي إلى انحلال اللب، ثم تطرد شظايا الجسيمات الأوليغوميرية(*) oligomeric الناتجة من اللب،ــ ويسمح لها بالتنافذ (Permeate) من خلال قوقعة البوليمر، تاركة وراءها كبسولات جوفاء ميكروية من البوليمر (الشكل 14.2 أ–د).

إن إنتاج كريات جوفاء بهذه التقانة حمل ملامح جديدة. وكما هو الحال مع تقانات LBL الأخرى، فإن تكوين سماكة جدار القوقعة يكون من السهل ضبطه في نطاق النانومتر عن طريق تغيير عدد الطبقات الممتزة أو ظروف الترسيب. ويمكن استخدام قوالب الجسيمات من مجموعة واسعة من المكونات والأشكال والأحجام (من 70 nm

---

(*) أوليغومير oligomere جزيء مكون من عدة مونوميرات (أقل من خمسة)، عندما يحذف أحد المونوميرات تتغير خصائص الأوليغومير (المترجم).

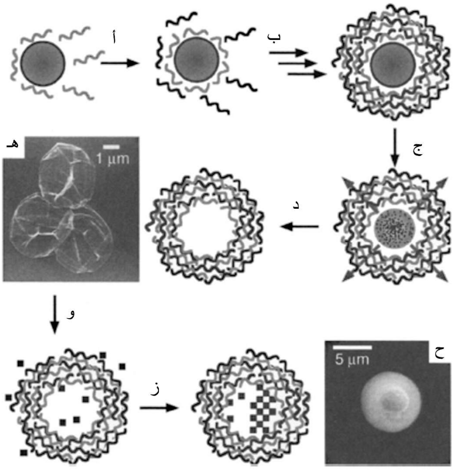
لكريات (لاتكس) Latex إلى أكبر من 10 μm للغرويات الحيوية (Biocolloids) وذلك لتحديد أبعاد الكبسولات الناتجة. وتكون القواقع المتشكلة من أقل من تسع طبقات بوليمر (حوالى 20 nm سماكة الجدار) مستقرة فيزيائياً وكيميائياً بشكل ملحوظ ضد التشقق أو تشكيل فجوة (انظر الشكل 14.2 هــ). والأهم من ذلك، تكون القواقع المصنعة ناضحة (Permeable) لجزيئات قطبية (Polar molecules) صغيرة (حوالى 1−2 nm في القطر)، مما يبشر بتطبيقات مستقبلية في مجال نقل وتسليم جرعات من الأدوية، (Drug Delivery)، وتشغيل مفاعلات ميكروية لتفاعلات كيميائية في حجوم صغيرة محصورة. ولقد تبيّن على سبيل المثال، أن السيطرة على شحنات داخل وخارج الكبسولات يمكن استخدامها لإنشاء مراكز تنوية (Nucleation) لشحنة انتقائية، وذلك لتنمية جزيئات بلورية متوافقة، وبالتالي توجيهها لكي يحصل النمو حصراً داخل أو خارج الكبسولات (الشكل 14.2 هــ−و). ولقد كان نمو البلورة داخل الكبسولات مقتصراً على جدران البوليمرات، وأسفر في النهاية عن التحكم بحجم التبلور (الشكل 14.2ح).[37]

2.4.2. المركبات النانوية ثلاثية الأبعاد

Three-dimentional nanocomposites

كما هو الحال مع طريقة الــ LBL، تحث أيضاً المجموعات المشحونة بشكل معاكس والمثبتة على أسطح الجسيمات النانوية على تكوين تجميعات كبيرة ثلاثية الأبعاد[38]. وكما أشير إليه في المقطع السابق، باستخدام التفاعل الكهروستاتيكي البحت للتجميع المؤدي إلى بنى محاصرة حركياً مع انخفاض في التحكم بالأشكال. بالإضافة إلى ذلك، فإن التفاعلات الكهروستاتيكية البحتة لا تميز بين المجموعات ذات الفعالية المختلفة لنفس الشحنة، وهذا يعرقل بشدة القدرة على استخدام الانتقائية في عملية التجميع، وبالتالي يؤدي إلى تنوع محدود في إمكانيات التجميع.

إن الترابط الهيدروجيني، الذي هو شكل من أشكال التفاعل الكهروستاتيكي، يوفر البديل المناسب. وحيث إن الرابطة الهيدروجينية التي تربط بين ثلاث نوى هي فقط مشحونة جزئياً، وتسمح الرابطة الهيدروجينية للتجميع أن يحصل الارتباط في شروط هي الأقرب إلى حالة التوازن، مما يسهل تصويب العيب وتكوين إنشاءات مرتبة. علاوة على ذلك، وكما هو مذكور في القسم 2.2، يمكن تحقيق التعرف المحدد بين الوظائف الجزيئية من خلال استخدام العديد من أجزاء الرابطة الهيدروجينية المتعددة في كل مجموعة والتكامل بين المجموعات المتفاعلة. لقد أنجز هذا الخيار وبشكل كبير مجموعة من الأدوات المتاحة لإنشاء مركبات نانوية (Nanocomposites) ثلاثية الأبعاد.



الشكل 14.2 الكبسولات البوليمرية : الامتزاز المتتالي للإلكتروليت المتعدد polyelectrolyte ذي الشحنة الموجبة (الرمادي) والسالبة (الأسود) على الجسيمات المشحونة سالباً (أ، ب) والانحلال اللاحق للب الغروي (ج، د) يؤديان إلى تعليق كبسولات متعددة الإلكتروليت جوفاء (هـ، صورة TEM). إضافة جزيئات بلورية تحمل مجموعات مشحونة (و) وتغيير التركيب الأيوني أو مكونات المذيبات دفع الجزيئات إلى داخل الكبسولات، حيث تتشكل مراكز التنوي (Nucleation) ويتم تنمية البلورات. (ح) صورة TEM لبلورة محصورة الحجم لـ6-carboxyfluorescein منماة داخل كبسولة التي كانت مبنية على جزء discocyte غرواني حيوي. (من المرجعين 35 و37 مع إذن WILLEY-VCH فيرلاغ شركة محدودة وشركاه)

2.4.2 أ. الحمض النووي DNA-ألمحث لتجميع الجسيمات النانوية

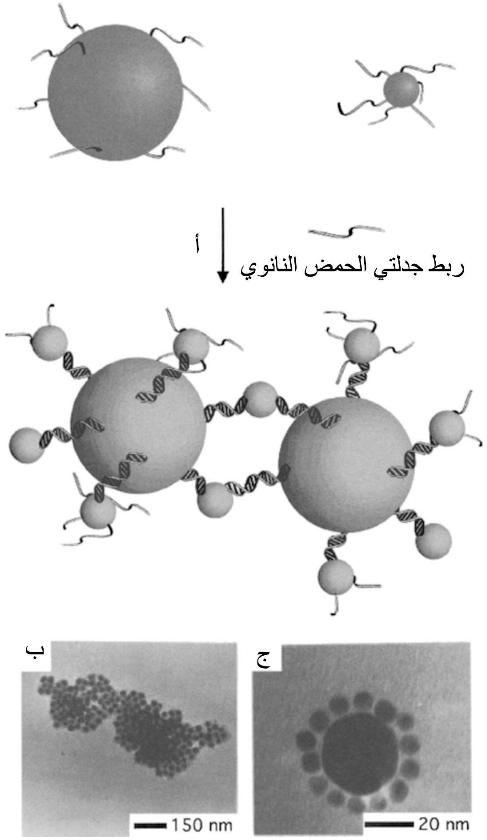
DNA-induced nanoparticles assembly

لقد كان ميركين Mirkin وجماعته، وأليفيساتوس Alivisatos من أوائل مستخدمي استراتيجية رابطة الهيدروجين في التجميع الذاتي لجسيمات نانوية لاعضوية [39، 40]. استغل هولاء الباحثون مزية الميل الطبيعي لتتابعات الحمض النووي DNA المتتامة (Complementary DNA sequences) بأن تتهجن تلقائياً (Hybridize spontaneously) في حلزون مزدوج الشريط (Double stranded helices). ومن خلال إحدى الطرائق، تم تعديل كل مجموعة من مجموعتين من جسيمات ذهب نانوية بأوليغونيوكليوتايدات (Oligonucleotides)[*] (تتابعات شريط DNA واحد) مختلفة وغير متتامة، التي وظفت (Functionalized) مع مجموعات ثيول عند النهاية '3 '3)

---

[*] أوليغونيوكليوتايد Oligonucleotides: مادة مكونة من عدد قليل من النيكليوتايدات: لأن تتابع النيكليوتايدات في عدة جزيئات RNA معروفة (المترجم).

(Termini لتمكين انتقالها إلى الجسيمات النانوية للطبقات الأحادية المحمية. في الخطوة التالية، ويضاف رابط إلى خليط من نوعي الجسيمات النانوية المعدلة لتشكيل التجميع (الشكل15.2 أ). يشكل هذا الرابط جزء الحمض DNA (شريط واحد أو شريطان) مع نهايات مرنة مكملة للأوليغونيوكليوتايدات المثبتة على الجسيمات النانوية (كل نهاية على أوليغونيوكليوتايد مختلف).



الشكل 15.2 (أ) **استراتيجية التجميع الموجه بالحمض النووي DNA لإعداد شبكة مواد من جسيمين نانويين مكونين من مجموعتي نيوكليوتيد صغيرتين (Oligonucleotides-Functionalized Nanoparticles) وذات حجمين مختلفين. صورتان TEM لـــ:** (ب) **تجميع مكون من خلال ترابط جسيمات نانوية من الذهب قياس 8-nm و31-nm،** (ج) **بنية "تابع مداري (Satellite)" تم الحصول عليه في ما يزيد على 120− طية (120-fold) من غرويات 8-nm.** (من: *Inorganic Chemistry*: vol. **39, no. 11, (2000), pp. 2258-2272. مع إذن من قبل الجمعية الكيميائية الأمريكية والمرجع. 41 بإذن من الجمعية الكيميائية الأمريكية).**

يتم التعرف المطلوب بين طرفي الرابط والأليغونيوكليوتايدات (منقوص النويدات) المقابلة المجمعة بواسطة جسيمات نانوية في بنية دورية AB-AB ، الذي يتم تحسسه بسهولة عندما يتم استخدام جسيمين نانويين بقياسين مختلفين (الشكل 15.2 ب، ج) [41]. والنوع ذو الاهتمام الخاص هو بنية "التابع المداري" المبينة في الشكل 15.2 ج، الذي في ظل ظروف معينة (الفائض الساحق من الجسيمات النانوية الصغيرة) هو فقط شكل البنية المجمعة التي لوحظت. بما إن الجسيمات النانوية الصغيرة على الحافة لها سلاسل نيوكليوتيدات غير مهجنة وتمتد الى خارج بنية التابع المداري، يمكن لهذه البنية أن تنجز مزيداً من نوع جديد من اللبنات البنائية اللازمة لتصنيع مواد متعددة المكونات.

يمكن أن تعكس حرارياً آلية تجميع الحمض النووي المستحث (لأنه عند درجات حرارة عالية الحمض النووي المزدوج ينحل) ويمكن تقسيم المجموعات العنقودية ويعاد بناؤها عدة مرات عن طريق تغيير درجة الحرارة مع عدم وجود تدهور واضح. الأهم من ذلك، أنه قد تبين أنه مع وجود جسيمات نانوية مرتبطة بالحمض النووي المهجن يضيّق ذلك بشكل كبير خاصية "الذوبان". الجمع بين هذه الميزات مع الامتصاص القوي للضوء المرئي من قبل جسيمات الذهب النانوية وعلاقة الطول الموجي بطريقة التجميع، تبين أن هذه المجموعات العنقودية يمكن أن تكون بمثابة مجسات تحسس لتتابع الحمض النووي المستهدف (على سبيل المثال، تتابع معروف للفيروسات أو تلك التي تعزى إلى الأمراض الوراثية). أثبت هذا النهج حساسية عالية جداً حتى إلى حدوث طفرات نقطة واحدة (Single-Point Mutations) (عدم تطابق أساس - زوج)، وهو ما يتجاوز بكثير أداء طرق تحسس الحمض النووي التقليدية المبنية على المجسات الفلورية (Florescent Probes). [42]

2.4.2.ب البوليمر الكروي – جسيم نانوي معقد

Spherical polymer – complex nanoparticle

كما هو مبين أعلاه، الجسيمات النانوية الحاملة للمجموعات الوظيفية (Functional groups) يمكن تجميعها في بنى ذات أبعاد ماكروسكوبية. مع ذلك، فإن التجميع بحد ذاته هو فقط أحد جوانب تكوين مواد جديدة، وإن القدرة في التحكم بجميع الموسطات الأخرى المتعلقة بسيرورة التجميع هي أقصى درجات الطموح. ولعل أحد هذه

الطموحات السيطرة على الحجم والشكل النهائيين للتراكمات، التي يمكن أن يكون لها تأثير في وقت لاحق على معالجة هذه المادة. وعلى الرغم من أنه ضمن ظروف معينة فإن أسلوب تجميع الحمض النووي يؤدي إلى تجمعات عنقودية صغيرة ذات أشكال متحكم بها (البنى المبينة أعلاه للتابع المداري)، وبصورة عامة إن أكبر التراكمات المشكلة بواسطة هذا النهج لها أشكال وأحجام متغيرة، وعندما تغذى مع ما يكفي من المواد فإنها تنمو إلى حدودٍ غير متناهية.

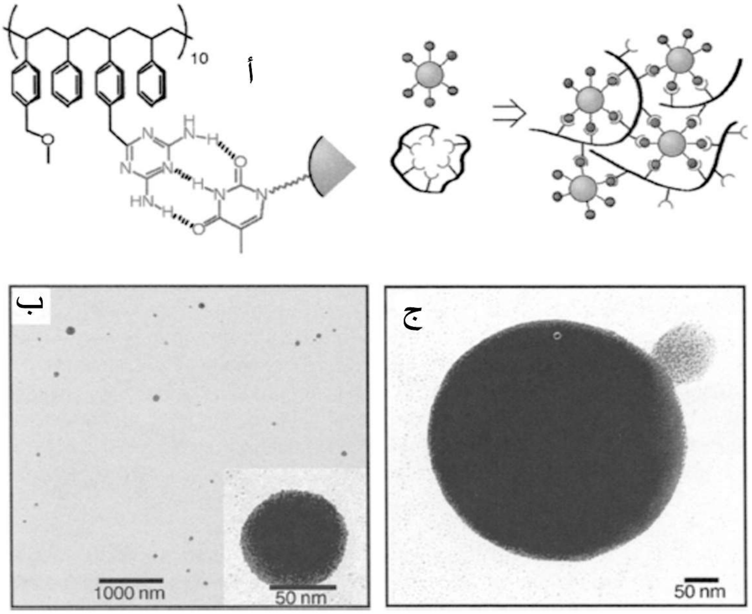
ولقد وضحت قواعد شكل وحجم المجمع من قبل روتيللو (Rotello) وزملائه. استخدم هؤلاء الباحثون نهج البوليمر– الموسط (Polymer-mediated) لتجميع الجسيمات النانوية باستخدام وحدات تعرف بالترابط الهيدروجيني (Hydrogen bonding recognition units). في نهجهم، استخدم هؤلاء الباحثون البوليستيرين المرن المبني على البوليمرات التي وظفت (Functionalized) عشوائياً بوحدات تعرّف استخدمت لتجميع جسيمات الذهب النانوية الحاملة لوحدات التعرف المكملة (الشكل 16.2 أ). ومن المثير للاهتمام، فقد وجد أن أنواعاً معينة من وحدات التعرف تحث على تشكيل مجموعات عنقودية كروية كبيرة من جسيمات نانوية بتوزيع معتدل للحجم (الشكل 16.2 ب).[43] إن حجم ومورفولوجية هذه التراكمات يتم السيطرة عليها حرارياً، ففي درجة حرارة $-20^{o}C$، مثلاً تتشكل تجمعات عنقودية كروية لها حجم أكبر من حجم تلك التي تتشكل عند درجة حرارة الغرفة (الشكل 16.2 ج). وقد تحققت سيطرة أفضل على التوزيع الإجمالي للحجم فيما بعد باستخدام بوليمرات إسهامية ثنائية الكتلة (Diblock copolymers)، حيث تم حصر نمو التراكمات بطول الكتلة الموظفة Functionalized ومع وجود كتلة بوليسترين "خامل"[44].

5.2 التنظيم الذاتي في كتل البوليمرات الإسهامية

Self organization in block copolymers

تلعب البوليمرات دوراً مهماً كمواد ملائمة لتطبيقات التكنولوجيا النانوية. وينبع ذلك من حقيقة أن بإمكان هذه الجزيئات الماكروية أن تملأ مدى حجمياً يبدأ من النانومتر وإلى مئات النانومترات، في حين يمكن تكييف خصائصها في المستوى الجزيئي (من حيث تخليق المونومير Momomer synthesis). والأهم من ذلك، التنوع في الهيكليات البنائية للبوليمر الذي يؤدي إلى أنواع مختلفة من السلوكيات الفسلجية. وعليه، عند النظر

في الحدود التكنولوجية لتقنية المقياس النانومتري، فإن الخاصية الفيزيائية الفريدة التي تعرضها الهيكلية البنائية للكتلة البوليمرية الإسهامية (Block copolymer) تتطلب اهتماماً خاصاً.

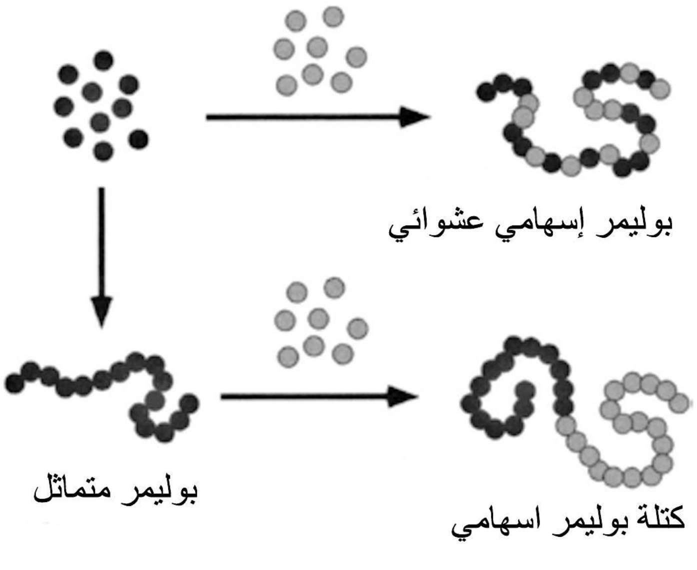


الشكل 16.2 (أ) حالات التعرف المتعدد تم ترجمتها في إحداث تجمع الجسيمات النانوية. (ب) صورتان TEM لتراكمات كروية تشكلت عند درجة حرارة الغرفة و(ج) عند درجة حرارة $20^{o}C$ -، تبيان التحكم الحراري بحجم التراكم. (من المرجع 43 بإذن من مجلات ماكميلان المحدودة).

إن البوليمرات الإسهامية (Copolymers) (على النقيض من البوليمرات المتماثلة Homopolymers) هي البوليمرات التي تتكون من نوعين مختلفين من المونومرات في الأقل. وتتألف كتلة البوليمرات الإسهامة من قطاعين (Segments) (أو أكثر) من سلاسل البوليمر المتميزة كيميائياً، والمترابطة فيما بينها برابطة تساهمية (الشكل 17.2)، وإن أبسط مثال عليها بوليمرين متماثلين ومتعارضين (يُدلّ عليهما بـــ PolyA-*b*-polyB أو PA-*b*-PB). يتم تخليق كتلة البوليمرات الإسهامية بسهولة باستخدام طرائق البلمرة الحية (Living polymerization methods) التي تبقى فيها، نهاية

البوليمر متفاعلة بعد بلمرة أول مونومر، بحيث يمكن أن تستمر البلمرة مع المونومر الثاني لإنشاء كتلة ثانية (الشكل 17.2).

لقد استخدمت كتلة البوليمرات الإسهامية في مدى واسع ومتغير من التطبيقات، وذلك باستخدام دمج خصائص ناشئة عن جوهر كتل البوليمر المختلفة. وفي سياق مفهوم التكنولوجيا النانوية، هنالك، سمة هامة لكتلة البوليمرات الإسهامية تتحدد في فيزياء فصل طورها الميكروي (Microphase separation)، والذي يقدم نهجاً مختلفاً تماماً في تنظيمها بالمقياس النانومتري عن تلك الواردة في الأقسام السابقة من هذا الفصل.



الشكل 17.2 التوضيح التخطيطي لطرق تركيب للبوليمرات المتماثلة (Homopolymers)، البوليمرات العشوائية، وكتلة البوليمرات الإسهامية.

1.5.2. فيزياء فصل الطور الميكروي

The physics of microphase separation

يؤدي المزج بين بوليمرات متعارضة (Incompatible) إلى انفصال طورها (Phase separate) على المقياس الماكروسكوبي إلى مجالات (أطوار) مختلفة، بحيث

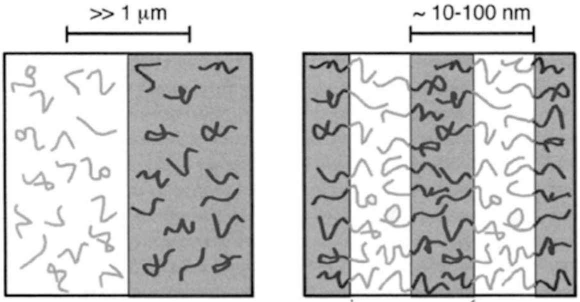
يصبح أحدها غنياً ببوليمر واحد وفقير ببقية البوليمرات[45، 46]. مع ذلك، في كتلة البوليمرات الإسهامية، يمكن للكتل المتعارضة المتشكلة أن لا تخضع لفصل في الطور على المستوى الماكروسكوبي لأنها تترابط داخلياً برابطة تساهمية. وكنتيجة لذلك، تشكل كتلة البوليمرات الإسهامية صفائف دورية من المجالات محددة في الحجم بطول الكتل المتناظرة في البوليمر، وعادة في مدى يتراوح بين 10 nm و 100 nm (الشكل 18.2 أ).[47,48] إن درجة التنظيم المترافقة مع ظاهرة فصل الطور يمكن تسخيرها لإنشاء بنية دورية على مقياس النانومتر.

إن جزء الحجم لكل مكون في بوليمر إسهامي هو أمر ذو أهمية كبرى : في حين كتلة البوليمرات الإسهامية متناظرة الحجم (حيث يتشابه جزء الحجم لكل مكون، على سبيل المثال، يساوي 0.5 في الكتلة الثنائية (Diblock) للبوليمرات الإسهامية) تشكل بنية رقائقية (Lamellar)، يتم الحصول على غيرها من الأشكال التضاريسية بواسطة عدم تناظر الحجم لكتلة بوليمرات إسهامية. وتأثراً بميل الديناميكا الحرارية لتخفيض المساحة السطحية في السطوح البينية بين المجالات، تفضل السطوح البينية المنحنية في كتلة البوليمرات الإسهامية ذات الحجم غير المتناظر. يدفع ذلك لنشوء مجالات ذات أشكال تضاريسية أسطوانية، وكروية أو غيرهما من المجالات الأكثر تعقيداً للمكون الأقل وفرة المحاط بمصفوفات من المكون الآخر (الشكل 2-18-ب). ويجري توصيف مميزات المورفولوجيا والسلوك المنظم لكتلة البوليمرات الإسهامية أساساً باستخدام مجهرية انتقال الإلكترون (Transmission Electron Microscopy - TEM)، وطرق استطارة نيوترون/أشعة سينية (SANS/SAXS) ذات الزاوية الصغيرة، المجهرية الضوئية (OM)، ومجهرية القوة الذرية (AFM).

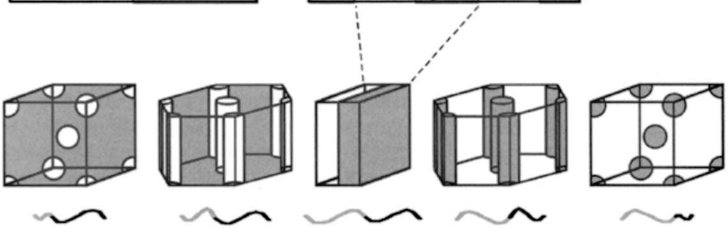
على الرغم من أن الدراسات في معظمها أسهمت إسهاماً كبيراً في فهم ظاهرة فصل الطور الميكروي (Microphase) في الكتل البوليمرية الإسهامية (Copolymers) [47,48] ، إلا أن نظم الكتلة هي ذات قيمة محدودة لتطبيقات التكنولوجيا النانوية العملية لأنها تفتقر إلى مدى طويل من تنظيم المجالات بالنسبة إلى بعضها البعض. وفي السنوات القليلة الماضية، تم توجيه الجهود نحو فهم فصل الطور الميكروي في الأغشية الرقيقة [49]، حيث تم استخدام ركيزة غير قابلة للاختراق (شرط الحدود) لحث تنظيم مجالات البوليمر. وقد تم الحصول على أغشية رقيقة لكتلة من البوليمرات الإسهامية ذات سماكة مسيطر عليها بواسطة الصب

الدومي (Spin casting) للبوليمر من مذيب غير تفضيلي [أي، مذيب مع خصائص انذيابية (Solvation) مماثلة لجميع الكتل] على ركائز مسطحة. يمكِّن تركيز المحلول ومعدل التدويم من التحكم بسماكة الغشاء إلى حدود النانومتر. ويؤدي التلدين (Annealing) التالي إلى التنظيم الذاتي لكتلة البوليمرات الإسهامية في الغشاء في مجالات مختلفة.

أ



ب



الشكل 18.2 (أ) الاختلافات الأساسية في سلوك طور البوليمرات المختلفة : مزيج من بوليمرين مشابهين ومتعارضين ينفصل إلى طورين مختلفين على مقياس أوسع (إلى اليسار)، في حين كتلة البوليمرات الإسهامية (copolymers) في الطور الميكروي (microphase) تنفصل إلى مجالات دورية على مقياس شريط بوليمر منفرد (إلى اليمين). (ب) أشكال تضاريسية (morphologies) أساسية تم الحصول عليها بواسطة تكونات مختلفة لكتلة بوليمرات إسهامية.

للتطبيقات التكنولوجية، سيطرة كاملة على تنظيم مجالات كتلة البوليمرات الإسهامية بالنسبة إلى الركيزة التي تتسم بأهمية حاسمة. وبصرف النظر عن عدم التوافق بمنظور كتلة – كتلة، إلا أن هنالك عاملين اثنين إضافيين يؤثران بشدة في سلوك التنظيم

ويدخلان حيز الديناميكا الحرارية وهما: التفاعلات بين الكتل والركيزة (الطاقة البينية)، وبين الكتل والهواء (التوتر السطحي). من شأن الركائز التي تتفاعل بشدة أن تحفز وجهة الملامح (المجالات) في الطبقات الموازية للركيزة. فعندما يتطلب الاصطفاف الشاقولي للمجالات، يكون تخميل (Passivation) الركيزة (أي، الحيادية لكلتا الكتلتين) غالباً هو المفتاح. وإن إحدى الطرق لتحقيق ذلك هو تثبيت فرشاة بوليمر بالركيزة تكون محايدة بالنسبة إلى البوليمر الإسهامي المستخدم (وعادة تكون بوليمر إسهامي عشوائي يتكون من نسبة معينة من المونومرات المستخدمة في كتلة البوليمر الإسهامي). [50] إن أبسط طريقة لاستحثاث توجه عمودي للمجالات تتم بإلقاء غشاء ذي سماكة أقل قليلاً عن دورية كتلة البوليمر (Polymer Bulk Periodicity-PBP). تنتهي هذه الوضعية بحالة من اللاتقبل بسبب عدم التناسب بين سماكة الغشاء ودورية كتلة البوليمر الإسهامي، التي يمكن تخفيفها بتوجيه الاتجاه العمودي للمجال الذي يسمح باستيعاب دورية البوليمر في الأبعاد الجانبية.

وهنالك وسائل أخرى لتشكيل مجالات توجه عمودي، مثل تطبيق المجالات الكهربائية،[51] وتنميط الركيزة،[52] وحصر الغشاء بين جدارين.[53] للسيطرة على كل من الشكل التضاريسي وتنظيم الطور الميكروي microphase لمجالات كتلة البوليمر الإسهامي المفرزة آثار تكنولوجية مباشرة. وقد تم في الفقرات التالية إيجاز أمثلة قليلة ممثلة لتطبيقات موجودة، التي تلمح لإمكانيات هذا المجال من مجالات التقانة النانوية.

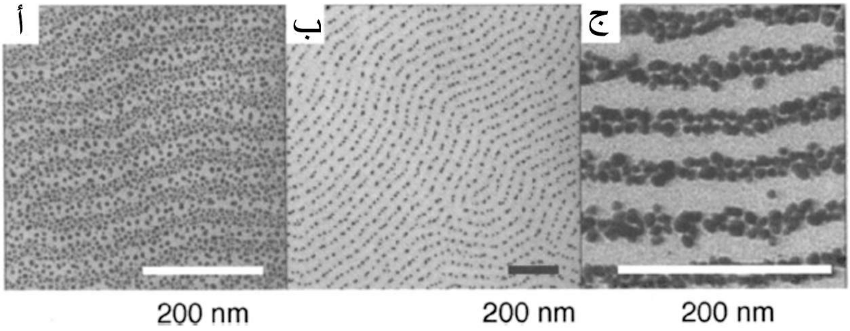
2.5.2. تطبيقات قائمة على فصل الطور الميكروي لكتلة بوليمرات إسهامية

Application based on microphase separation of block copolymers

2.5.2.أ. التجميع المباشر للمعدن Direct metal assembly

إن فصل الطور الميكروي (Microphase separation) لكتلة بوليمرات إسهامية ثنائية (Diblock copolymers) في غشاء رقيق يكِّون نمطاً من ملامح نانومترية. فإذا كانت الملامح المعرضة أنصاف أسطوانات تضطجع بشكل موازٍ للسطح أو صفائح مرتبة شاقولياً، فإن النمط المتكون يمكن أن يستخدم كقالب لتحضير أسلاك معدنية موصلة. وقد تحقق مؤخراً إنتاج ناجح لأسلاك معدنية طويلة وسلاسل من فصل

جسيمات نانوية معدنية أخذت من أنواع مختلفة من المعادن بطريقة الفرز الانتقائي لذرات المعدن المبخر.[54] كان البوليمر المستخدم ذا حجم غير متناظر من البوليسترين– ب – المتعدد (ميثيل ميثا أكريلات) – – (Polysterene-*b*- Poly (methylmethacrylate (PS-*b*- PMMA)، الذي يشكل مجالات أسطوانية من البولي ميثيل ميثا أكريلات (PMMA) ذات دورية 50 nm ومحاطة بمصفوفات من البوليستيرين (PS). ينطوي الإجراء العام على خطوات قليلة. أولاً، يتم صب دوامياً (Spin casting) محلول البولي ميثيل ميثا أكريلات (PMMA) فوق ركيزة من الـــ Si_3N_4 لتكوين غشاء رقيق بسماكة مقابلة لمسافة متكررة (50 nm). فيؤدي التلدين اللاحق (Subsequent annealing) إلى مجالات متناوبة جانبياً. ثانياً، يتم حرارياً تبخير كمية صغيرة من المعدن (بسماكة اسمية حوالى 0.5 nm) فوق رأس قالب البوليمر. في هذه المرحلة، لوحظ بالفعل بعض الانتقائية بالنسبة إلى معظم المعادن (الشكل 19.2 أ) : فالذهب والفضة يرطبان (Wet) بشكل تفضيلي مجال البوليستيرين (PS) في حين ينعزل كل من الإنديوم والرصاص والقصدير والبزموت إلى مجال البولي ميثيل ميثا أكريلات (PMMA). ويتم الحصول على ما يقارب 100 ٪ انتقائية (الشكل 19.2 ب) بتلدين ثان قصير الأمد فوق الانتقال الزجاجي للبوليمر الذي يسمح لإعادة تنظيم نظام مركب.



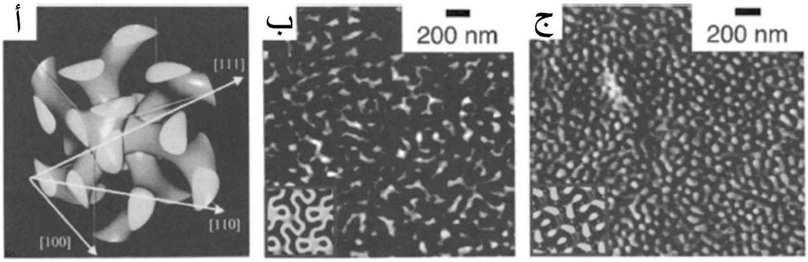
الشكل 19.2. تكوين أسلاك نانوية معدنية باستخدام قالب كتلة بوليمر إسهامي: ما يبينه الشكل عبارة عن صور TEM لـــ : (أ) بخار معدن الذهب مرسب على قالب مشكل مسبقاً من الـــ PS-*b*- PMM. (ب) بعد التلدن عند 180^oC لمدة دقيقة واحدة، تنعزل جزيئات الذهب بشكل انتقائي إلى مجالات الـــ PS وتشكل سلاسل. (ج) الترسيب المتكرر والزمن القصير للتلدّن يزيدان من تحميل المعدن، مما يشكل أسلاك نانوية موصلة ومستمرة (من المرجع 54 بإذن من مجلات ماكميلان المحدودة).

هذا وإن الحمل المعدني مطلوب من أجل الحصول على مسارات موصلة ومستمرة. مع ذلك، تعرض المعادن طاقات سطحية عالية، التي تؤدي في النهاية إلى تراكم للمعدن متجاهلاً قالب البوليمر. لذلك، ينبغي تنفيذ سيرورة الترسيب الانتقائي في ظل ظروف بعيدة كل البعد عن التوازن، أي مع كميات معدنية صغيرة جداً ومع أزمنة تلدُّن قصيرة جداً (دقائق). وهكذا يمكن تحقيق زيادة كمية في الحمل المعدني للمجال المفضل من خلال تكرار الترسيب والعلاج بالتلدين، والانتهاء في سلاسل من جسيمات نانوية موضبة بكثافة وفي نهاية المطاف في انصهار الجسيمات النانوية لتكوين أسلاك معدنية مستمرة (الشكل 19.2 ج). وهكذا يمكن تغيير الخصائص الكهربائية للسطح المنمط من العزل (لا معدن)، وإلى نصف الموصل (جسيمات نانوية متباعدة، حيث يسمح حصار كولومب (Coulomb blockades) فقط للإلكترون عند فولتيات عالية مطبقة أن ينتقل نفقياً)، وإلى مسارات موصلة بالكامل [أسلاك نانوية، تعرض استجابة أومية (منحنيات I-V خطية)].

2.5.2.ب. أغشية مسامية Porous membranes

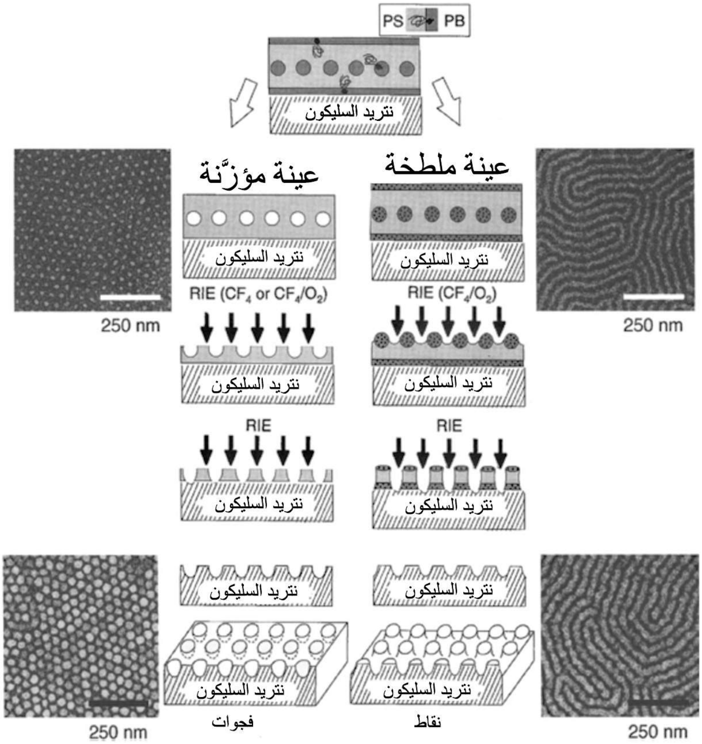
بصرف النظر عن استحثات فصل الطور الميكروي (Microphase separation)، يمكن أن يستخدم التمييز الكيميائي بين الكتل لإنشاء صفائف مسامية (Porous arrays). وتكون الأغشية المصنوعة من كتل بوليمرية إسهامية بحجوم غير متناظرة مفيدة في هذا المجال بشكل خاص، حيث يمكن إزالة المكون الأقلي (Minority) بالتنميش تاركاً وراءه مصفوفات مسامية. لقد استخدم هذا المبدأ في إنشاء بنى نانوية من سيراميك مسامي[55]. وقد استخدم الباحثون كتلة ثلاثية (Triblock) من البوليمرات من النوع A_1BA_2 حيث الـ A هو ايزوبرين متعدد (Polyisoprene PI) و(B) هو متعدد بنتاميثيلديسيليلستيرين [Poly(Pentamethyldisilylstyrene) P (PMDSS)]. والخطوة الوحيدة، التي تزيل انتقائياً الأكسدة ثنائية الوظيفة (Bifunctional) (باستخدام الأوزون والأشعة فوق البنفسجية) تفصل الكتل الهيدروكربونية، وفي عين الوقت تحول كتل السليكون إلى سيراميك أكسي كربيد السليكون (Silicon oxycarbide ceramic). وعن طريق الانتقاء الدقيق لأجزاء الحجم، إما عن طريق مسام متصلة ثلاثية الأبعاد (3D) (بتكوين kg mol^{-1} 24/100/26، لتشكيل مجالات ايزوبرين متعدد مدوِّم مزدوج (Double gyroid) PI التي يتم تحويلها إلى مسام، (الشكل 20.2 أ، ب)، أو شبكة دعامة متصلة ثلاثية الأبعاد (3D Connected Strut Network) [بتكوين 44/168/112 kg mol^{-1}، لتكوين شكل تضاريسي مدوِّم مزدوج معكوس من الـ P(PMDSS)، الشكل 20.2 ج] وتجدر الإشارة

إلى أن هذه البنى ثلاثية الأبعاد المعقدة لا يمكن الحصول عليها باستخدام تقانات الليثوغرافيا التقليدية.



الشكل 20.2 (أ) شكل تخطيطي لوحدة خلية ذات هيئة مزدوجة الاتجاه أو التدويم (Double gyroid) (مجموعة الفضاء *la3d*) التي وجدت في كتلة بوليمرية إسهامية ثلاثية (Triblock) ذات تركيب خاص، حيث المكون الأقلي (Minority component) يشكل شبكات مستمرة ثلاثية الأبعاد من موصلات لها شكل أسطواني. ويؤدي التخلص الانتقائي من المكون PI من نواتج الـ PI-b-P(PMDSS)-*b*-PI إلى: (ب) مصفوفة من السيراميك المسامي (من تكوين البوليمر $24/100/26\ kg\ mol^{-1}$، حيث الـ PI يشكل شبكات)، أو (ج) شبكات سليكون أكسيكربيد دعامة (لتركيب بوليمر من $112/168/44\ kg/mole^{-1}$، حيث يشكل الـ PI المصفوفة). صور ارتفاع AFM (ارتفاع حد أقصى 10 nm، المناطق المرتفعة تظهر ساطعة)؛ الأشياء المدرجة (Insets): المحاكاة الحاسوبية المناظرة للحجم المقدم للسطوح في المدوم المزدوج لوحدة الخلية (من المرجع 55 بإذن من الجمعية الأميركية لتقدم العلوم).

إن المساحة المحسوبة للسطوح البينية حوالى $40\ m^2$ لكل غرام، وقياسات المسام/الدعامة (Strut) حوالى 20 nm تظهر أن هنالك تعرض عال للغاية وتوضيب كثيف لصفائف كل ملمح. ويمكن تفصيل حجم الملمح والمسافات البينية من خلال السيطرة على الوزن الجزيئي، أو من خلال التوليف بين كتلة البوليمر الإسهامي مع البوليمرات المتجانسة ذات الوزن الجزيئي القريب (الذي يضخم المجال المقابل). والميزة الإضافية تأتي من الحرارة واستقرار مذيبات السيراميكات الناتجة. والتطبيقات الفورية الممكنة هي أغشية ذات مسام نانوية عند درجة حرارة عالية لفصل الجسيمات الدقيقة، مظهرة انخفاضاً محتملاً في إمكانية الاحتشاء بدقائق الراشح (بسبب الإسهاب في مميزات المسارات المتقاطعة نتيجة الشكل التضاريسي للمدوم المزدوج). يمكن لبنية النتوء النانوي أن تساعد كمدعم لإنتاج مواد حفازة (Catalysts) جديدة ذات درجة حرارة عالية، لأن التحفيز الفعال يتطلب تعرضاً عالياً للمواد الحفازة (يتم عادة الحصول عليها بواسطة المساحة الكبيرة للداعم).



الشكل 21.2 تصنيع قناع ليثوغرافي من قوالب الــ PS-*b*- PB، مع مجالات PB كروية. يتم إنشاء فراغات كروية بواسطةالتحليل بالأوزون (*) (Ozonolysis) (الذي يفكك PB إلى شظايا ماء متشتتة)، في حين يزيد تلطيخ O_sO_4 مقاومة منطقة الــ PB للتنميش، وبالتالي يمكن إنتاج أقنعة سالبة أو موجبة منمشة. وتظهر صور الــ TEM المقابلة: الأعلى : أقنعة سالبة أو موجبة استخدمت لتكوين تجاويف/خطوط (على التوالي)، حيث البقع الفاتحة في الصورة إلى اليسار هي فراغات والخطوط الداكنة في الصورة إلى اليمين هي مجالات PB ملطخة ؛ في الأسفل : أنماط منتقلة على ركائز من نيتريد السليكون، حيث المناطق الفاتحة في الصورة إلى اليسار هي 15 nm ~ عمق ومنمشة خارج الفجوات في الركيزة، والمناطق الداكنة في الصورة إلى اليمين هي أثلام 15 nm ~ سماكة في الركيزة، التي تم حمايتها من التنميش. (من المرجع 56 بإذن من الجمعية الأميركية لتقدم العلوم).

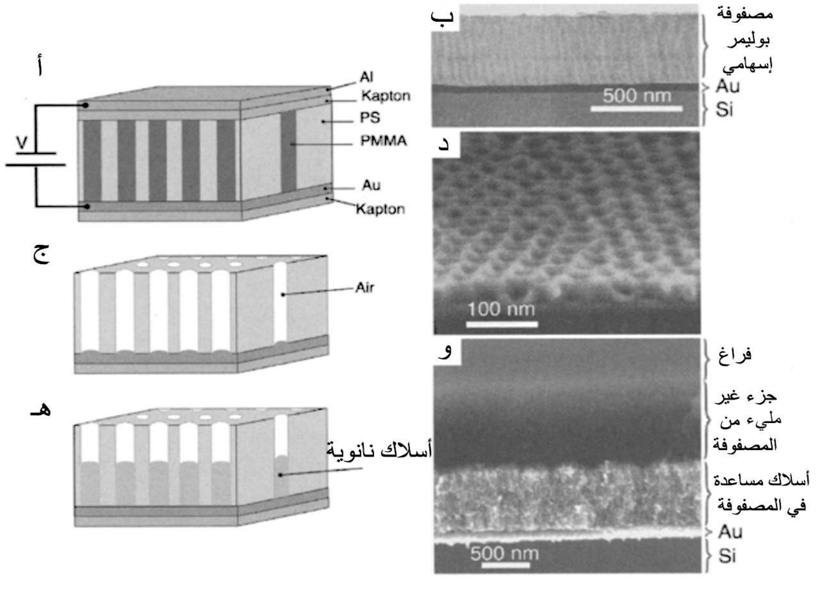
2.5.2.ج. الأقنعة الليثوغرافية النانوية Nanolithographic masks

يشير حجم الملمح وتباعد مسافاته بالنسبة إلى مجالات كتلة غير متناظرة لبوليمر إسهامي إلى إمكاناته العمل بمثابة قناع ليثوغرافي مع أداء محسن على حد سواء في الاستبانة (مقارنة بالليثوغرافيا الضوئيه) وفي زمن الإنتاج (مقارنة بليثوغرافيا حزمة

(*) التحليل بالأوزون Ozonolysis: سيرورة معالجة الهيدروكربون بالأوزون متبوعة بتحليل الماء Hydrolysis, أو التفكك الذي يتبع المعالجة بالأوزون (المترجم).

الإلكترون المتسلسلة). يمكن لغشاء كتلة البوليمر الإسهامي الرقيقة التي تستوعب تتلاءم فقط في طبقة واحدة من الملامح (أسطوانات أو كريات) يمكن أن تعمل كأقنعة ليثوغرافية باستخدام التنميش بالأيون المتفاعل (Reactive Ion Etching - RIE); كآلية نقل الملمح[56] من خلال التعاطي في مقاومة مختلف مجالات التنميش بالأيون المتفاعل RIE (باستخدام التحليل بالأوزون أو التلطيخ (Staining))، ويمكن لملامح المجال أن تكون إما منقولة، سالبة أو موجبة إلى الركيزة الأساسية (Underlying Substrate) (الشكل 21.2). تشكل الصفيفة المكونّة فجوات متجانسة (20 nm عرض وبتباعد 40 nm، مع كثافة استثنائية حوالى 7×10^{10} فجوة لكل cm^2).

إن الليثوغرافيا المذكورة آنفاً هي تقانة عامة ومفيدة. فلقد توضح على سبيل المثال، أنه من خلال الجمع بينها وبين تقانات التصنيع الميكروية (Microfabrication) الأخرى، يمكن الحصول على كثافة صفائف متساوية من البلورات النانوية نصف الموصلة من الــ GaAs .[57] وإذا تم تشغيل كل من بلورة GaAs كذاكرة بت (Memory bit)، فإن القرص المضغوط العادي الحجم المصنع بواسطة هذه التقانة سوف يتضمن 750 جيغابايت من الذاكرة، وهذا أكثر من 1000 مرة (1000-fold) من التكنولوجيا الحالية.



الشكل 22.2 تصنيع أسلاك نانوية عالية الكثافة في مصفوفة بوليمرية. (أ) يتم الحصول على صفيفة من الأسطوانات مجمعة بشكل سداسي ومصطفة عمودياً على الركيزة بواسطة تلدين كتلة

ثنائية غير متناضرة لبوليمر إسهامي فوق زجاجه المنتقل وqlk مجال كهربائي مطبق. (ب) يكشف المقطع العرضي لصورة TEM لغشاء ذي سماكة 800 nm، من الـ PS-*b*-PMMA على الذهب بعد تلدينه في مجال كهربائي من 25 V/μm، أن أسطوانات البولي ميثيل ميثا أكريلات (PMMA) تعبر دائماً من خلال الغشاء. (ج) المكون الأقلي تم انحلاله وإزالته، تاركاً غشاءً مسامياً. (د) ميكروغرام المسح الإلكتروني بالانبعاث المجالي (Field Emission Scanning Electron Microgram- FE-SEM) لغشاء رقيق من الـ PS-*b*-PMMA بعد إزالة مجالات الـ PMMA الأسطوانية (منظر عرضي). (هـ) تنمية أسلاك نانوية داخل المسام بواسطة الترسيب الكهربائي. (و) صورة SEM لسطح متشقق مبينة أسلاكاً نانوية من الكوبالت تملأ المسام جزئياً في قالب كتلة البوليمر الإسهامي. (من المرجع 58 بإذن من دار نشر WILEY-VCH فيرلاغ شركة محدودة شركاه والمرجع 59 بإذن من الجمعية الأميركية لتقدم العلوم).

2.5.2 د. التنظيم بعيد الأمد لصفائف العناصر المغنطيسية

Long-range ordered arrays of magnetic elements

تعد قابلية العنونة (Addressability) مفتاحاً أساسياً في مسألة تطبيقات الذاكرة. فإذا تقرر النهاية استخدام قالب كتلة بوليمر إسهامي في إنتاج كثافة تخزين فائقة للبيانات، فإن تنظيم طويل الأمد لمجالات أفضل بكثير من تلك التي توفرها الديناميكا الحرارية يُعد أمراً ضرورياً، لأن عيوب التنظيم المحلية يمكن أن تؤدي إلى تبديل عرضي للبتات (Bits). بالإضافة إلى ذلك، ففي العديد من هذه التطبيقات لا بد من نسبة باعية عالية للملامح (على سبيل المثال، في التخزين المغنطيسي للبيانات). ولعل إنشاء أسطوانات عمودية على الركيزة في أغشية بوليمرية سميكة يوفر الإجابة.

ينتج تطبيق المجال الكهربائي أثناء عملية تلدين الـ PS-*b*-PMMA غير المتناظر أسطوانات مصطفة من البولي ميثيل ميثا أكريلات (PMMA) تعبر دائماً عبر الغشاء إلى الركيزة (الشكل 22.2 أ، ب).[51،58] بعد إنشاء الصفيفة، يسبب التعرض المباشر للأشعة فوق البنفسجية انحلال الـ PMMA ويؤدي في وقت واحد في الغالب إلى ربط تصالبي (Cross-linking) في مصفوفة PS، وجعلها غير قابلة للذوبان. يترك الشطف اللاحق بحمض الخليك الغشاء مسامياً مع ثقوب أسطوانية عميقة (الشكل 22.2 ج، د) وهذه تكون مرصوصة ومنظمة بشكل سداسي.

الحقيقة القائلة إن الثقوب الأسطوانية تعرِّض الركيزة مفيدة في نواح عدة. على سبيل المثال، يمكن إنشاء نموذج PS بسماكة 1 µm على رأس ركيزة من الذهب، مما يسمح بملء ثقوب ذات نسبة باعية كبيرة بالترسيب الكهربائي بتيار مستمر (Direct current) وبمعادن مختلفة (الشكل 22.2 هــ).[59] ولعل إنشاء صفيفة سلك نانوي من الكوبالت المغناطيسي بطول 500 nm أكثر إثارة للاهتمام، ويعد أمراً واعداً كوسيط تخزين مغنطيسي للبيانات.

6.2. موجز Summary

- التجميع الذاتي هو نهج "من أسفل إلى أعلى".
- يتحقق التجميع الذاتي من خلال التفاعلات غير التساهمية.
- التجميع الذاتي أحادي الطبقة (SAMs) يتشكل بصورة تلقائية بين الجزيئات مع مجموعات ذات سطح نشط رئيسي وركائز متفاعلة.
- تتطلب تقانة الترسيب طبقة تلو طبقة (LBL)، بوليمرات متعاكسة الشحنة والتي تترسب بطريقة متناوبة فوق ركيزة تحمل المجموعات المشحونة.
- الترابط الهيدروجيني والتعرف الجزيئي يسمحان بتشكيل مجموعات من جسيمات نانوية منتظمة.
- فيزياء فصل الطور الميكروي في أغشية رقيقة من كتلة البوليمر الإسهامي يسمح لهم بالتنظيم الذاتي في مجالات مختلفة من الهيئات التضاريسية المراقبة، والدورية، والاصطفاف.

مسائل Questions

1. سمِّ أنواع التفاعل الرئيسي المستخدمة في التجميع الجزيئي الذاتي. أي التفاعلات تحث التجميع الذاتي في الــ SAMs، والــ LBL، وكتلة البوليمرات الإسهامية، وتراكمات الجسيمات النانوية؟
2. ما هي الفائدة من استخدام التفاعلات غير التساهمية في بناء التشكيلات ذات القياسات النانومترية؟
3. ما هي مزايا التجميع الذاتي على الطرق ذات النهج "من أعلى إلى أسفل"؟ ما هي الصعوبات؟

4. ما الذي يفرض طور الشكل التضاريسي لكتلة بوليمر إسهامي؟
5. كيف يمكن التوجه لتنظيم مجالات كتلة البوليمر الإسهامي وتعزيزه؟
6. إحسب كثافة بتات ذاكرة لقرص مضغوط ذي سعة 650 MB (1 بايت = 8 بتات). مع الافتراض أنه لا توجد فراغات بين البتات، ما هي المساحة التي يشغلها بت واحد؟ وإذا كان كل بت يحتل دائرة، ما هو قطرها؟ قارن بالمثال الوارد في هذا الفصل.

References المراجع

1. M. Lundstron, Moore's law forever? *Science*: vol. 299, no. 5604 (2003), pp. 210-211.
2. G. M. Whitesides, J. P. Mathias, and C. T. Seto, "Molecular Self-Assembly and Nanochemistry: A Chemical Strategy for the Synthesis of Nanostructures," Science: vol. 254, no. 5036 (1991), pp. 1312-1319.
3. J.-M. Lehn, *Supramolecular chemistry* (Weinheim: VCH, 1995).
4. G. M Whitesides and B. Grzybowski, Self-assembly at all scales, *Science*: vol. 295, no. 5564 (2001), pp. 2418-2421.
5. G. U. Kulkarni, P. J. Thomas, and C. N. R. Rao, in: *Supramolecular Organization and Materials Design*, edited by W. Jones and C. N. R. Rao (Cambridge, MA: Cambridge University Press, 2002), pp. 265-294.
6. J.-M. Lehn, in: *Supramolecular Polymer Chemistry-Scope and Perspectives*, edited by A. Ciferri (New York: Marcel Deker, 2000), pp. 615-641.
7. A. Ulman, *An Introduction to Ultra Thin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly* (San Diego: Academic Press, 1991).
8. L. Isaacs, D. N. Chin, N. Bowden, Y. Xia, and G. M. Whitesides, in: *Supramolecular Materials and Technologies*, edited by D. N. Reinhoudt (New York: John Wiley and Sons, 1999), pp. 14-24.
9. A. Ulman, "Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers," *Chemical Reviews*: vol. 96, no. 4 (1996), pp. 1533-1554.
10. M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, and J. M. Tour, "Conductance of a Molecular Junction," *Science*: vol. 278, no. 5336 (1997), pp. 252-254.

11. J. Park, A. N. Pasupathy, J. I. Goldsmith, C. Chang, Y Yaish, J. R. Petta, M. Rinkoski, J. P. Sethna, H. D. Abrufia, P. L. McEuen, and D. C. Ralph, “Coulomb Blockade and the Kondo Effect in Single-atom Transistors,” *Nature*: vol. 417, no. 6890 (2002), pp. 722-725.

12. Y. Xia and G. M. Whitesides, “Soft Lithography,” *Angewandte Chemie International Edition*: vol. 37, no. 5 (1998), pp. 551-575.

13. J. Chen, M. A. Reed, C. L. Asplund, A. M. Cassell, M. L. Myrick, A. M. Rawlett, J. M. Tour, and P. G. Van Patten, “Placement of Conjugated Oligomers in an Alkanethiol Matrix by Scanned Probe Microscope Lithography,” *Applied Physics Letters*: vol. 75, no. 5 (1999), pp. 624-626.

14. G. M. Credo, A. K. Boal, K. Das, T. H. Galow, V. M. Rotello, D. L. Feldheim, and C. B. Gorman, Supramolecular Assembly on Surfaces: Manipulating Conductance in Noncovalently Modified Mesoscale Structures,” *Journal of the American Chemical Society*: vol. 124, no. 31 (2002), pp. 9036-9037.

15. A. Kumar and G. M. Whitesides, “Features on Gold Having Micrometer to Centimeter Dimensions can be Formed through a Combination of Stamping with an Elastomeric Stamp and an Alkanethiol “Ink” Followed by Chemical Etching,” *Applied Physics Letters*: vol. 63, no. 14 (1993), pp. 2002-2004.

16. R. J. Jackman, S. T. Brittain, A. Adams, M. G. Prentiss, and G. M. Whitesides, “Design and Fabrication of Topologically Complex, Three-Dimensional Microstructures,” *Science*: vol. 280, no. 5372 (1998), pp. 2089-2091.)

17. R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong, and C. A. Mirkin, ““Dip-Pen” Nanolithography,” *Science*: vol. 283, no. 5402 (1999), pp. 661-663.

18. Y-L. Loo, R. L. Willett, K. W. Baldwin, and J. A. Rogers, “Interfacial Chemistries for Nanoscale Transfer Printing,” *Journal of the American Chemical Society*: vol. 124, no. 26 (2002), pp. 7654-7655.

19. M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, and R. Whyman, Synthesis of Thiol-derivatized Gold Nanoparticles in a 2-Phase Liquid-Liquid System,” *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*: vol. 7 (1994), pp. 801-802.

20. A. C. Templeton, W. P. Wuelfing, and R. W. Murray, “Monolayer Protected Cluster Molecules,” *Accounts of Chemical Research*: vol. 33, no. 1 (2000), pp. 27-36.

21. R. Shenhar and V. M. Rotello, "Nanoparticles: Scaffolds and Building Blocks," *Accounts of Chemical Research:* vol. 36, no. 7 (2003) pp. 549-561.

22. A. K. Boal and V. M. Rotello, "Fabrication and Self-Optimization of Multivalent Receptors on Nanoparticle Scaffolds," *Journal of the American Chemical Society*: vol. 122, no. 4 (2000), pp. 734-735.

23. K. P. Velikov, C. G. Christova, R. P. A. Dullens, and A. van Blaaderen, "Layer-by-Layer Growth of Binary Colloidal Crystals," *Science*: vol. 296, no. 5565 (2002), pp 106-109.

24. C. J. Kiely, J. Fiuk, M. Brust, D. Bethell, and D. J. Schiffrin, "Spontaneous Ordering of Bimodal Ensembles of Nanoscopic Gold Clusters," *Nature*: vol. 396, no. 6710 (1998), pp. 444-446.

25. G. Decher, "Fuzzy nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomponents," *Science*: vol. 277, no. 5330 (1997), pp. 1232-1237.

26. P. Bertrand, A. Jonas, A. Laschewsky, and R. Legras, "Ultrathin Polymer Coatings by Complexation of Polyelectrolytes at Interfaces: Suitable Materials, Structure and Properties," *Macromolecular Rapid Communications*: vol. 21, no. 7 (2000), pp. 319-348.

27. J. H. Cheung, A. F. Fou, and M. F. Rubner, "Molecular Self-assmebly of Conducting Polymers," *Thin Solid Films*: vol. 244, nos. 1-2 (1994), pp. 985-989.

28. M. Ferreira, J. H. Cheung, and M. F. Rubner, "Molecular Self-assembly of Conjugated Polyions: A New Process for Fabricating Multilayer Thin-Film Heterostructures," *Thin Solid Films*: vol. 244, nos. 1-2 (1991), pp. 806-809.

29. H. Hong, D. Davidov, Y. Avny, H. Chayet, E. Z. Faraggi, and R. Neumann, "Electroluminescence, Photoluminescence, and X-ray Reflectivity Studies of Self-Assembled Ultra-Thin Films," *Advanced Materials*: vol. 7, no. 10 (1995), pp. 846-849.

30. J. Tian, C.-C. Wu, M. E. Thompson, J. C. Sturm, R. A. Register, M. J. Marsella, and T. M. Swager, "Electroluminescent Properties of Self-Assembled Polymer Thin-Films," *Advanced Materials*: vol. 7, no. 4 (1995), pp. 395-398.

31. A. C. Fou, O. Onitsuka, M. Ferreira, M. F. Rubner, and B. R. Hsieh, "Fabrication and Properties of Light-Emitting Diodes Based on Self-assmbled Multilayers of Poly(phenylene vinylene)," *Journal of Applied Physics*, vol. 79, no. 10 (1996), pp. 7501-7509.

32. O. Onitsuka, A. C. Fou, M. Ferreira, B. R. Hsieh, and M. F. Rubner, "Enhancement of Light Emitting Diodes Based on Self-assmebled

Heterostructures of Poly(p-phenylene vinylene),” *Journal of Applied Physics*: vol. 80, no. 7 (1996), pp. 4067-4071.

33. A. N. Shipway, M. Labav, and I. Willner, “Nanostructured Gold Colloid Electrodes,” *Advanced Materials*: vol. 12, no. 13 (2000), pp. 993-998.

34. A. N. Shipway, E. Katz, and I. Willner, “Nanoparticle Arrays on Surfaces for Electronic, Optical, and Sensor Applications,” *ChemPhysChem*: vol. 1, no. 1 (2000), pp. 18-52.

35. E. Donath, G. B. Sukhorukov, F. Caruso, S. A. Davis, and H. Mohwald, Novel hollow polymer shells by colloid-templated assembly of polyelectrolytes, *Angewandte Chemie International Edition*: vol. 37, no. 16 (1998), pp. 2202-2205.

36. F. Caruso, “Nanoengineering of Particle Surfaces,” *Advanced Materials:* vol. 13, no. 1 (2001), pp. 11-22.

37. G. Sukhorukov, L. Dtihne, J. Hartmann, E. Donath, and H. Mohwald, “Controlled Precipitation of Dyes into Hollow Polyelectrolyte Capsules Based on Colloids and Biocolloids,” *Advanced Materials*: vol. 12, no. 2 (2000), pp., 112-115.

38. T. H. Galow, A. K. Boal, and V. M. Rotello, “A “Building Block” Approach to Mixed-Colloid Systems through Electrostatic Self-Organization,” *Advanced Materials*: vol. 12, no. 8 (2000), pp. 576-579.

39. C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic, and J. J Storhoff, A DNA-Based Method for Rationally Assembling Nanoparticles into Macroscopic Materials,” *Nature*: vol. 382, no. 6592 (1996), pp. 607-609.

40. A. P. Alivisatos, K. P. Johnsson, X. G. Peng, T. E. Wilson, C. J. Loweth, M. P. Bruchez, and P. G. Scultz, ““Organization of “Nanocrystal Molecules” Using DNA,” *Nature*: vol. 382, no. 6592 (1996), pp. 609-611.

41. R. C. Mucic, J. J. Storhoff, C. A. Mirkin, and R. L. Letsinger, “DNA-Directed Synthesis of Binary Nanoparticle Network Materials,” *Journal of the American Chemical Society*: vol. 120, no. 48 (1998), pp. 12674-12675.

42. T. A. Taton, C. A. Mirkin, and R. L. Letsinger, “Scanometric DNA Array Detection with Nanoparticle Probes,” *Science*: vol. 289, no. 5485 (2000), pp. 1757-1760.

43. A. K. Boal, F. Ilhan, J. E. DeRouchey, T. Thurn-Albrecht, T. P. Russell, and V. M. Rotello, “Self-Assembly of Nanoparticles into

Structured Spherical and Network Aggregates," *Nature*: vol. 404, no. 6779 (2000), pp. 746-748.

44. B. L. Frankamp, O. Uzun, F. Ilhan, A. K. Boal, and V. M. Rotello, "Recognition-mediated Assembly of Nanoparticles into Micellar Structures with Diblock Copolymers," *Journal of the American Chemical Society*. 124(6), 892-893 (2002).

45. M. Doi, *Introduction to Polymer Physics* (Oxford: Clarendon Press, 1996), p. 38.

46. F. S. Bates, "Polymer-polymer Phase Behavior," *Science*: vol. 251, no. 4996 (1991), pp. 898-905.

47. F. S. Bates and G. H. Fredrickson, "Block Copolymer Thermodynamics: Theory and Experiment," *Annual Review of Physical Chemistry*: vol. 41 (1990), pp. 525-557.

48. I. W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers* (Oxford: Oxford University Press, 1998).

49. M. J. Fasolka and A. M. Mayes, "Block Copolymer Thin Films: Physics and Applications," *Annual Review of Physical Chemistry*: vol. 31, nos. 323-355 (2001).

50. P. Mansky, Y. Liu, E. Huang, T. P. Russell, and C. Hawker, "Controlling Polymer-surface Interactions with Random Copolymer Brushes," *Science*: vol. 275, no. 5305 (1997), pp. 1458-1460.

51. T. L. Morkved, M. Lu, A. M. Urbas, E. E. Enrichs, H. M. Jaeger, P. Mansky, and T. P. Russell, "Local Control of Microdomain Orientation in Diblock Copolymer Thin Films with Electric Fields," *Science*: vol. 273, no. 5277 (1996), pp. 931-933.

52. L. Rockford, Y. Liu, P. Mansky, T. P. Russell, M. Yoon, and S. G. J. Mochrie, "Polymers on Nanoperiodic, Heterogeneous Surfaces," *Physical Review Letters*: vol. 82, no. 12 (199), pp. 2602-2605.

53. G. J. Kellogg, D. G. Walton, A. M. Mayes, P. Lambooy, T. P. Russell, P. D. Gallagher, and S. K. Satija, "Observed Surface Energy Effects in Confined Diblock Copolymers," *Physical Review Letters*: vol. 76, no. 14 (1996), pp. 2503-2506.

54. W. A. Lopes and H. M. Jaeger, "Hierarchical Self-assembly of Metal Nanostructures on Diblock Copolymer Scaffolds," *Nature*: vol. 414, no. 6865 (2001), pp. 735-738.

55. V. Z.-H. Chan, J. Hoffman, V. Y. Lee, H. Iatrou, A. Avgeropoulos, N. Hadjichristidis, R. D. Miller, and E. L. Thomas, "Ordered Bicontinuous Nanoporous and Nanorelief Ceramic Films from Self Assembling

Polymer Precursors," *Science*: vol. 286, no. 5445 (1999), pp. 1716-1719.

56. M. Park, C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, and D. H. Adamson, "Block Copolymer Lithography: Periodic Arrays of ~10^{11} Holes in 1 Square Centimeter," *Science*: vol. 276, no. 5317 (1997), pp. 1401-1404.

57. R. R. Li, P. D. Dapkus, M. E. Thompson, W. G. Jeong, C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, and D. H. Adamson, "Dense Arrays of Ordered GaAs Nanostructures by Selective Area Growth on Substrates Patterned by Block Copolymer Lithography," *Applied Physics Letters*: vol. 76, no. 13 (2000), pp. 168-169.

58. T. Thurn-Albrecht, R. Steiner, J. DeRouchey, C. M. Stafford, E. Huang, M. Bal, M. Tuominen, C. J. Hawker, and T. P. Russell, "Nanoscopic Templates from Oriented Block Copolymer Films," *Advanced Materials*: vol. 12, no. 11 (2000), pp. 787-791.

59. T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, G. A. Kästle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C. T. Black, M. Tuominen, and T. P. Russell, "Ultrahigh-density Nanowire Arrays Grown in Self-assembled Diblock Copolymer Templates," *Science*: vol. 290, no. 5499 (2000), pp. 2126-2129.

الفصل الثالث

مجاهر المجس الماسح

Scanning Probe Microscopes

ك – دبليو نغ(*)

قسم الفيزياء وعلم الفضاء، جامعة كنتاكي، لكسنغتون، كنتاكي.

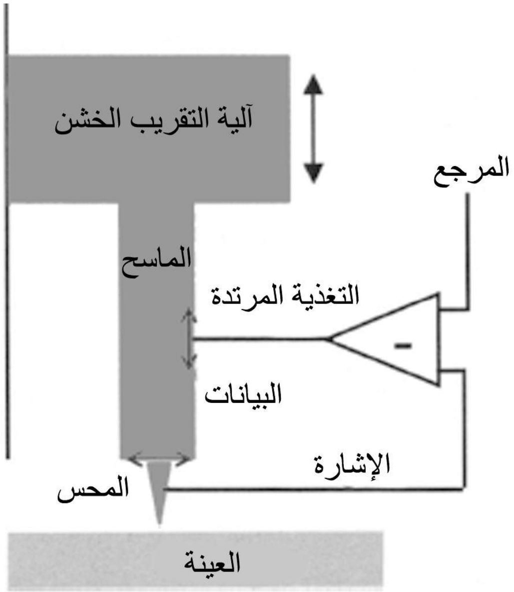
1.3 مقدمة Introduction

إن مجاهر المجس الماسح SPM (Scanning Probe Microscopes) هي من فئة الأدوات التي يمكنها جعل رأس مجس حاد يمسح عينة؛ وبحساب التفاعل بين الاثنين، تؤمن هذه المجاهر، على المقياس النانومتري، معلومات تخص العيّنة. ولقد تم اختراع أول مجهر مجس ماسح، أو مجهر ماسح نفقي (Scanning Tunneling Microscope – STM) من قبل ج. بينّيغ و هـ. روهرر (G. Binnig and H. Rohrer) في أواخر ثمانينيات القرن الماضي. واستخدماه، لمشاهدة مواقع لذرات فردية بشكل مباشر عند إعادة بناء سطح السليكون[1]. ومنذ ذلك الحين، استخدام المجهر الماسح النفقي (STM) على نطاق واسع باعتباره أداة توصيف مميزات السطح. يتم في تقنية الـ STM، وضع رأس حاد (المجس) على مسافة قريبة جداً من سطح العيّنة، ومن ثم جعله يمسح أو يتفرس السطح. يتم بعدئذٍ تشكيل الصورة الطوبوغرافية برسم تغير المسافة بين الرأس والعيّنة واعتمادها كدالة لموقع الرأس. وتقاس المسافة بواسطة التيار الكهربائي النفقي بين رأس STM والعيّنة، الذي ينتج عند تطبيق فولتية كهربائية بينهما. بالإضافة الى المسافة، يعتمد التيار الكهربائي النفقي أيضاً على الخصائص الإلكترونية الموقعية للعيّنة. لهذا

(*) K. W. Ng, Department of physics and Astronomy, University of Kentucky, Lexington, KY.

السبب، يمكن استخدام STM أيضاً في قياس الكثافة الإلكترونية الموقعية للحالات، ولدالة الشغل (Work Function). وبالإضافة إلى استخدامه كمجس موقعي للعيّنة، فإن رأس STM يستخدم أيضاً للتعامل مع الذرات الفردية على سطح العيّنة.

والميزة السلبية الرئيسية لـــ STM هو أنه لا يستطيع إلا تصوير السطوح الموصلة، لأن التيار الكهربائي معني في القياس. لم يمض وقت طويل بعد اختراع STM، حتى اقترح بينينغ (Binnig) وزملاؤه أنه إذا سمح للمجس أن يلامس السطح مباشرة، فإن التضاريس تعمل على تشويه شكله.[2] وبالإمكان استخدام انحراف المجس لتوليد صورة يمكن قياسها إما عن طريق STM آخر أو بواسطة أساليب بصرية. وبهذه الحالة، يتم قياس قوة التفاعل بين الرأس وسطح العيّنة. لذلك، يسمى هذا النوع من المجاهر مجهر القوة الذرية (Atomic Force Microscope – AFM) أو مجهر قوة المسح (Scanning Force Microscope – SFM). استخدم AFM على نطاق واسع في مختبرات الأبحاث كمجهر ذي قدرة عالية للغاية. وكانت له ميزة فضلى على STM وعلى المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) من حيث قدرته في تصوير الأسطح العازلة أو نصف الموصلة مباشرة في جو الغرفة، أو حتى في السوائل.



الشكل 1.3 يعرض المخطط كافة المكونات الرئيسية لمجهر المجس الماسح (SPM). في هذا المثال، يتم استخدام التغذية المرتدة لتحريك جهاز التحسس شاقولياً وذلك للحفاظ على إشارة ثابتة. يؤخذ الانتقال الشاقولي كتحسس للبيانات الطبوغرافية.

يقدم AFM معلومات عن الخصائص الميكانيكية للسطح، ولكن ليس الخصائص الإلكترونية كما يفعل الــ STM. وقد تم تطوير طرق أخرى للتحسس، وفقاً لنوع خصائص العيّنة المطلوبة للقياس. على سبيل المثال، مجهر المسح الضوئي للحقل القريب (Near Field Scanning Optical Microscope-NSOM أو SNOM) الذي يستخدم الضوء المرئي للتصوير الطبوغرافي.[3] وبإمكانه تقديم معلومات عن الخصائص البصرية للعيّنة (على سبيل المثال، النفاذية (Transmittance) أو الفلورية (Fluorescence)). وباستخدام جهاز هول (Hall's device)[4] أو جهاز تداخل كمومي فائق التوصيل (SQUID)[5] (Superconducting Quantum Interference Device) كمجس ماسح يمكننا أن نخطط الخصائص المغنطيسية للعيّنة من خلاله. وإذا كنا مهتمين بخصائص العزل الكهربائي (Dielectric) للعيّنة، يمكننا عندها قياس السعة بين المجس والعيّنة. وعلى الرغم من استخدام تقنيات مختلفة للتحسس في هذه المجاهر إلا أن آلياتها في المسح هي نفسها. فلمسح منطقة صغيرة، يُستخدم جهاز صغير يسمى "الصمام الكهروضغطي" (Piezoelectric Tube) لتأمين الحركة الفعلية للمسح. تصنف كافة هذه الأنواع من المجاهر على أنها مجاهر المجس الماسح (Scanning Probe Microscopes-SPMs). [يتألف STM كشكل تخطيطي من الأجزاء التالية ولانحياز وظائفه المختلفة (الشكل 1.3):

1. **المُجِس أو المستشعر أو جهاز التحسس (Sensor)**. تستخدم أنواع مختلفة من المحسات أو أساليب التحسس لتحسس خاصية سطح معينة. وقد يتطلب إلكترونيات إضافية محددة لتقنية التحسس. فإذا كان من الممكن تحويل الخاصية المقيسة إلى فولتية، فمن الممكن تغذية البيانات إلى إلكترونيات مجهر STM التجاري لأغراض المراقبة ومعالجة البيانات.
2. **الماسح (Scanner)**. يحمل الماسح فيزيائياً جهاز التحسس ويوفر حركة المسح على طول سطح العيّنة. في معظم الحالات، يمكن للماسح أن يحرك جهاز التحسس في الاتجاهات الثلاثة (x, y, z). ويتم بناء الماسح بمكونات كهروضغطية. يمكنها أن تتمدد وتتقلص لانتاج الحركة عندما يتم تطبيق فولتية عليها. إن معظم إلكترونيات مجهر STM التجاري توفر فولتية خرج عالية لسوق الماسح. وعادة، يمكن للماسح أن يحرك المجس عدة آلاف من الانغسترومات، مع استبانة لا تتعدى جزءاً من الانجستروم. ولإمداد مسح أطول يجب أن يستخدم محرك خاص.

3. **السيطرة بالتغذية المرتدة (Feedback Control)**. إذا كان سطح العيّنة خشناً، فإن هناك احتمالاً جيداً أن يصطدم المجس بالسطح. في هذه الحالة، هناك حاجة إلى السيطرة بالتغذية المرتدة للحفاظ على مسافة بين الرأس والعيّنة. هناك دارة تراقب الماسح لضمان بقاء القيمة المقيسة قريبة من قيمة محددة مسبقاً. هذا وإن معظم إلكترونيات مجهر STM التجاري توفر لهذا الغرض حلقة معيارية للتغذية المرتدة.

4. **التقريب الخشن (Coarse Approach)**. يمكن للماسح الكهروضغطي أن يوفر حركة من بضعة آلاف من الانغسترومات فقط. ولجميع الـــ SPMs نظام تقرب خشن لتوفير حركة ذات مدى كبير بحيث يمكن "بأمان" وضع رأس المجس قريباً جداً من العيّنة. وهناك العديد من التصاميم المختلفة لأنظمة التقرب الخشن، وأكثرها شيوعاً هي الآلات الميكانيكية مع مجموعات من نوابض تفاضلية، وبراغي ناعمة اللولبة، وعتلات. المحركات الكهروضغطية هي، أيضاً، شائعة الاستخدام في مجاهر SPMs الحديثة.

يُعدّ مجهر الـــ SPM أداة مهمة جداً ومتنوعة للتكنولوجيا النانوية. وعلى الرغم من أن بعض هذه المجاهر (كالـــ STM و AFM) متوفرة تجارياً، إلا أن فهم مبدأ عملها ضروري للحصول على نتائج جيدة. وهذا صحيح خصوصاً اذا كنا نريد تعديل الآلة لاحتياجات خاصة للبحوث.

في هذا الفصل، سوف نقوم بشرح كيفية عمل بعض مجاهر SPMs. وسوف نناقش بعض مكوناتها بمزيد من التفصيل في القسم التالي.

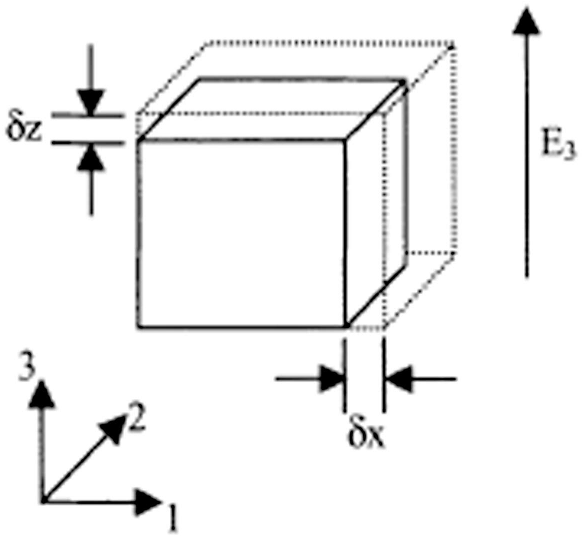
2.3 المبادئ الأساسية لمجهر المجس الماسح Bascis of SPM

2.3 أ. الماسح الكهروضغطي Piezoelectric scanner

تستخدم كافة مجاهر SPMs مكونات كهروضغطية لتوليد حركات مسح الماسح. وُيظّهر الكثير من المواد تأثير كهروضغطي حيث تنتج شحنات كهربائية على السطوح عندما تخضع هذه المواد إلى إجهاد (Stress). وبالعكس، يمكن توليد إجهاد أو انفعال (Strain) إذا تم إخضاع هذه المواد لمجال كهربائي. ويمكن قياس الأثر من خلال معاملات كهروضغطية (الشكل 2.3). لنفترض أن S_1 و S_3 هما على التوالي مكونا الانفعال على طول على طول المحور السيني (x) والمحور z (z) عندما يتم تطبيق مجال

كهربائي E_3 على طول المحور z ($S_1 = \delta x/x$ و $S_3 = \delta z/z$)، حيث x و z هما الطولان الأولان للمادة و δx و δz يمثلان التغيير (عندما يتم تطبيق المجال الكهربائي). نجد أدناه معاملي الكهروضغطية الأكثر شيوعاً:

$$d_{31} = \frac{S_1}{E_3} \quad و \quad d_{33} = \frac{S_3}{E_3} \tag{1.3}$$



الشكل 2.3 تغير شكل المواد الكهروضغطية في مجال كهربائي وتحديد المعاملات.

الجدول 1.3 قيم d31 و d33 لبعض المواد الكهروضغطية الشائعة

PZT-8	PZT-7D	PZT-5H	PZT-4D	
-0.97	-1.00	-2.74	-1.35	d31 (10-10 m/V)
-1.35	-1.35	5.93	3.15	d33 (10-10 m/V)

تم إعطاء قيم بعض المواد الكهروضغطية النموذجية في الجدول 1.3. يتم طلاء طرفي الجهاز بمعدن (على سبيل المثال، النيكل) بحيث يمكن إنتاج المجال الكهربائي المطلوب عند تطبيق فولتية بين هذه الإلكترودات الكهربائية. هذا وتستخدم معظم ماسحات

SPM أنابيب (صمامات) كهروضغطية. وإن الأسطح الداخلية والخارجية لهذه الأنابيب مطلية بمعدن لتشكيل الكترودين داخلي وخارجي. وسوف يتوسع الأنبوب ويتقلص عندما يتم تطبيق فولتية بين الإلكترودين، ويمكن تقدير التغير في الطول بـــ:

$$\Delta L = \frac{2d_{31}VL}{b-a} \tag{2.3}$$

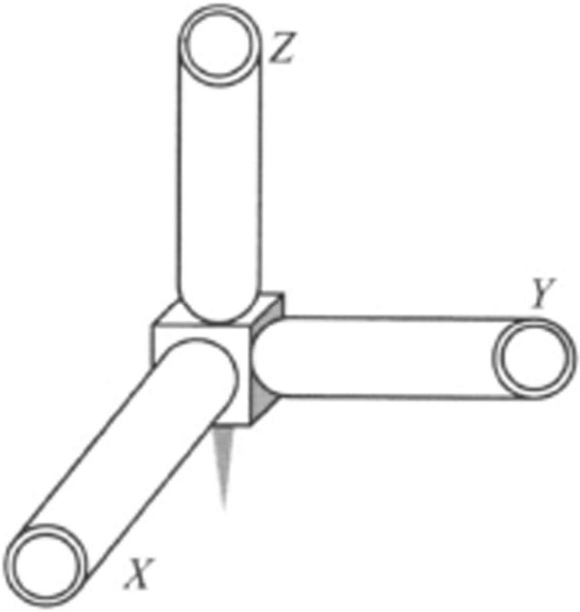
حيث (a) و (b) هما على التوالي القطران الخارجي والداخلي للأنبوب.

وتعطى السعة (Capacitance) بين الإلكترودين بـــ:

$$C = \frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0 \pi L}{\ell n(b/a)} \tag{3.3}$$

مع ثابت عزل كهربائي (ε_r) حوالى 1000، وسعة لكل وحدة طول (C/L) حوالى 10 nF/cm، فإن قياس السعة توفر طريقة ملائمة للتأكد من أن طرفي الفولتية العالية مرتبطان بالإلكترودين بشكل صحيح.

إن المادة الكهروضغطية الأكثر استخداماً هي تلك المكونة من سيراميك تيتانات زركونات الرصاص (خليط من $PbTiO_3$ و $PbZrO_3$)، والمعروفة باسم PZT. وهذه المادة هي فعلاً متبلرة ذات استقطاب كهربائي (Ferroelectric) وتمتلك ثنائي قطب كهربائي دائماً (Permanent Electric Dipole) حتى عندما لا يكون هنالك من مجال كهربائي خارجي مطبق. تحث سيرورة الاستقطاب (Poling Process) تكون ثنائي قطب دائماً عندما يتم انشاء المكون الكهروضغطي. ولهذا السبب، يكون للمكون الكهروضغطي قطبية (Polarity)، وبالتالي يمكن أن يحصل تمدد أو تقلص اعتماداً على علامة (Sign) الفولتية المطبقة. كذلك يمكن تحديد القطبية من خلال قياس قطبية الفولتية المولدة عند رفع درجة الحرارة ببطء. ويتوجب الحرص على تجنب إزالة استقطاب الأنبوب الكهروضغطي، وسوف يزال الاستقطاب إذا (أولاً) كانت درجة الحرارة مرتفعة جداً، وتتجاوز درجة حرارة كوري (Curie temperature) (وهذا قد يحدث للفراغ الفائق في SPM عند تحميص الغرفة عند درجة حرارة عالية)، أو (ثانياً) تطبيق تحيز معاكس (Reverse bias) مرتفع جداً على الإلكترودين. بمجرد إزالة استقطاب الأنبوب الكهروضغطي، عندها لا بد من إعادة قطبيته أو استبداله بآخر جديد.



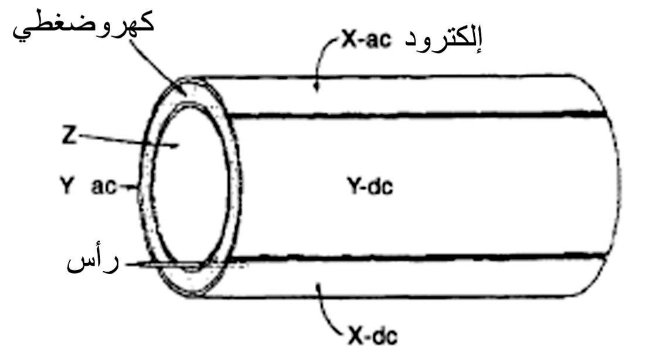
الشكل 3.3 تصميم الحامل الثلاثي (ترايبود Tripod) لماسح SPM مع رأس المجس متموضعاً في الأسفل.

هنالك تصميمان رئيسيان يستخدمان في تجميع الماسح مع الأنابيب الكهروضغطية. أولهما هو الترايبود البسيط حيث ثلاثة أنابيب كهروضغطية (أو قضبان) مصطفة على المحاور x, y, z وملصقة ببعضها بعضاً عند حامل المجس في المركز، كما هو مبين في الشكل 3.3. وطالما تتمدد هذه القضبان الثلاثة أو تتقلص، فإنها تحرك جهاز التحسس إلى الاتجاهات الثلاثة جميعها. وتبقى الحاجة إلى ما لا يقل عن أربعة أطراف لتطبيق فولتيات السيطرة على هذه الأنابيب الكهروضغطية، بمعدل طرف واحد لكل من الأنابيب الثلاثة والطرف الرابع يعمل كمُشترك. ولعل أحد أهم الاعتبارات في تصميم SPM هو تردد الرنين بالنسبة إلى البنية. وبشكل عام، نحتاج أن يكون تردد الرنين في البنية أعلى ما يمكن، لكي يزداد تحمل المجهر ضد التردد المنخفض للضوضاء الميكانيكية المحيطة. كما وينطوي تصميم الترايبود على عدة مكونات، ولا يمكن لتردد رنينه أن يكون مرتفعاً للغاية. فإن تردد رنين تصاميم معظم الترايبودات هو حوالى 1 kHz. ويستخدم الماسح الأكثر إحكاماً أنبوباً كهروضغطياً واحداً. في هذا التصميم يكون الإلكترود الخارجي للأنبوب الكهروضغطي مجزءاً إلى أربعة أقسام متساوية، كما هو

موضح في الشكل 4.3. يثبت حامل المجس بحيث يمس أحد طرفي الأنبوب. فإذا طبقت فولتية على أحد إلكترودات الأقسام، فإن هذا الجزء من الأنبوب الكهروضغطي سوف يتمدد أو يتقلص. عندها سوف ينحني الأنبوب بكامله، وفقاً لذلك، وبالتالي سينتج حركة مسح في الاتجاهين x و y. وإن الانحراف في اتجاه x أو y سيكون كما يلي:

$$\Delta x\,(\Delta y \text{ أو}) = \frac{\sqrt{2}d_{31}VL^2}{\pi Dh} \qquad (3.3)$$

حيث L هو طول الأنبوب، وD قطره، وh سماكته. V هي الفولتية المطبقة على واحدة من الربعيات (Quadrants). فإذا غيرنا الفولتية الكهربائية المطبقة على الإلكترود الداخلي، فإن الأنبوب يتمدد أو يتقلص بكامله في اتجاه z.



الشكل 4.3 أنبوب ماسح. (من المرجع 6 بإذن من المعهد الأميريكي للفيزياء).

مع هكذا أحكام، يمكن بسهولة تحسين تردد الرنين من بضعة مرات إلى عشرات المرات مقارنةً بتصميم الترايبود. ولتحسين الخطية والتعامدية لحركة المسح، فإنه من المستحسن تطبيق فولتيتين بمقدارين متساويين، ولكن بعلامة معاكسة لإلكترودي الربعيين المتقابلين. عندها سيكون الانحراف ضعف الذي حصلنا عليه في المعادلة 4.3. وفي حالة أكثر تعقيداً، يمكننا توليف الفولتيات المطبقة على كل ربعية بدقة أكثر إما عن طريق البرمجيات، وإما بواسطة دارة خارجية لتعامدية كاملة.

2.3 ب. آلية التقريب الخشن Coarse approach mechanism

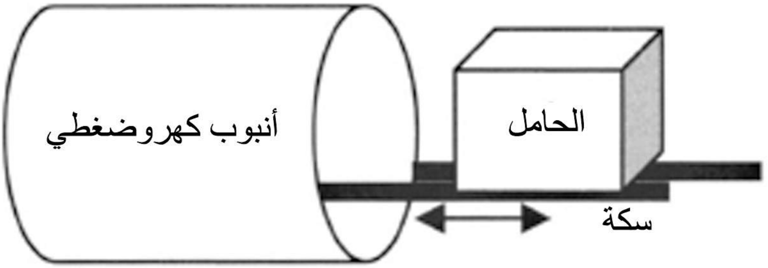
عندما تتوفر استبانة دون الانغستروم، يمكن للماسح الكهروضغطي أن يتحرك فقط ضمن نطاق محدود جداً (عدة آلاف الانغسترومات). ونطاق المسح هذا أصغر بكثير

من المسافة التي يمكننا أن نشاهدها حتى بواسطة المجهر الضوئي. ويحتاج العديد من أجهزة التحسس (كالــ STM و AFM) إلى مسافة عمل ضيقة تتراوح بين بضعة نانومترات إلى عشرات النانومترات تفصل بين رأس المجس والعيّنة. وهناك حاجة إلى آلية التقرب الخشن (Coarse Approach Mechanism) لوضع الماسح ضمن مدى معيّن من العيّنة. من ناحية أخرى لا تحتاج استبانة التقرب الخشن إلى أن تكون عالية جداً. فهي تعمل جيداً طالما أنه يمكنها أن تتحرك ضمن مسافة أقصر من مدى المسح للماسح، مع هامش معقول للأمان والسلامة. مع ذلك، ينبغي لنظام التقرب الخشن أن يكون قادراً على تحريك الماسح على مسافة طويلة بعدة خطوات، اعتماداً على مدى القرب الذي يمكننا فيه وضع المجس بالقرب من السطح بالعين المجردة. باستخدام هذه الآلية. يمكننا تقريب المجس من السطح على النحو التالي: عند تشغيل جميع الالكترونيات مع حلقة التغذية المرتدة، سوف يدفع الماسح جهاز التحسس نحو السطح بفولتية سلسة (Ramping). فإذا تم الكشف عن إشارة مماثلة لقيمة محددة مسبقاً، يتوقف الماسح في المكان المناسب وتُعدّ سيرورة التقرب ناجحة. إما إذا لم يتم الكشف عن أي إشارة حتى بعد تمدده إلى طوله الكامل، فهذا يعني أن السطح موجود أبعد من مدى مسح (Scan range) واحد. عندها يتقلص الأنبوب الكهروضغطي إلى طوله الأصلي، وتدفع آلية التقريب الخشن كل شيء (الماسح وجهاز التحسس) إلى أمام بمقدار المسافة التي تم اختبارها من قبل الماسح لتكون آمنة. وستكرر هذه السيرورة حتى يتم الكشف عن الإشارة.

هناك العديد من التصاميم المختلفة لنظام التقرب الخشن. وهذا سوف يحدد في نهاية المطاف أداء SPM. إن آلية التقرب الخشن الجيدة يجب أن تكون صغيرة وصلبة تجاه أعلى تردد رنين ممكن. وتستخدم مجاهر SPMs القديمة غالباً أجهزة ميكانيكية مثل البراغي التفاضلية، والنوابض التفاضلية، والعتلات. ويمكن الجمع بينها في التصميم لإعطاء الحد الأدنى من الحركة الصحيحة المطلوبة. وتتوفر أحياناً قطع تجارية مثل الناقل البصري، وعلبة التروس، ومخفض السرعة، وأيضاً محرك خطوي (Step motor). يمكن لهذه الأجهزة الميكانيكية أن تقدم حركة موثوقة وميزة ميكانيكية كبيرة. مع ذلك، لا يمكن لتقرب قوي أن يكون ميزة للــ SPM، لأن ذلك سوف يسبّب ضرراً خطيراً للعيّنة وللماسح إذا حصل حادث غير متوقع. أما العيب الرئيسي لهذه الأجهزة الميكانيكية فهو ضخامتها وفقدانها للقرن الميكانيكي ما يجعل SPM عرضة لضجيج ميكانيكي خارجي. علاوة على ذلك، إذا وضع الــ SPM داخل غرفة مفرغة تفريغاً جيداً أو تحت درجة

حرارة منخفضة، تصبح الحاجة إلى نقل الحركات الميكانيكية من الخارج ضرورية. كذلك، نقل الحركة الميكانيكية لمسافة طويلة يجعله غير موثوق به.

لهذه الأسباب، وغيرها يستخدم العديد من SPMs الحديثة "محركاً كهروضغطياً" لتوفير حركة التقرب الخشن. ويمكن لمحرك من هذا النوع إنتاج الحركة الصغيرة مباشرة وبدون الحاجة إلى خفض آخر في الحركة. كما يمكن تركيبه بجوار الماسح مباشرة. ومن المثير للاهتمام أن بينيغ و روهرر(Binnig and Rohrer) استخدما آلية تقرب خشن سمياها "القملة" "Louse" في مجاهر SPM الخاصة بهما. وتنتمي القملة الى هذه الفئة فعلاً لأنها تستخدم مشغِّلات كهروضغطية لإنتاج الحركة. وأن بعض المحركات الكهروضغطية متوفرة تجارياً، ولكن الكثير منها ضخم فلا يكون ملائماً في الـــ SPM. سوف نناقش هنا أسلوباً واحداً للتقرب الخشن المعروف باسم "محرك القصور الذاتي" (Inertia motor)، الشائع الاستخدام في SPMs التجارية أو المبني محلياً.



الشكل 5.3 مثال على محرك القصور الذاتي المستخدم في التقريب الخشن للـــ SPM.

يستخدم محرك القصور الذاتي مشغِّلاً كهروضغطياً، وغالباً أنبوباً أو صماماً، لإنتاج الحركة التي نحتاج إليها.[7] في مثالنا الحالي على هذه الآلة المركبة (Set-up)، يتم لصق قضيبين اثنين متوازيين في نهاية أنبوب كهروضغطي، كما هو مبين في الشكل 5.3. ويتم وضع الحامل (الكتلة M) الماسك بالعيّنة على السكة بحيث ينزلق بحرية فوقها. فإذا كان معامل الاحتكاك الساكن بين الحامل والسكة هو μ، يمكن للسكة أن تمسك الحامل بواسطة الاحتكاك حتى يبلغ التسارع μg . وإذا كان الأنبوب الكهروضغطي يدفع السكة إلى الأمام مع تسارع a_f أكبر من μg خلال مسافة d، فإن الحامل سوف ينزلق ويتحرك خلال مسافة d' :

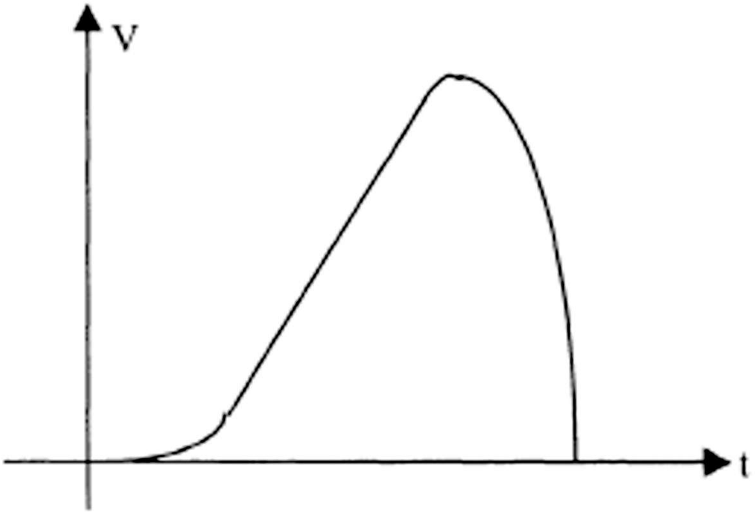
$$d' = (\mu g/a_f)d$$

إذا تقلص الأنبوب الكهروضغطي الآن ببطء مع تسارع أقل بكثير من μg، فإن الحامل سيتبع السكة وينتقل إلى الوراء إلى كامل المسافة d. وخلال دورة واحدة مشابهة، فإن الحامل سينتقل مقترباً من الأنبوب الكهروضغطي مسافة:

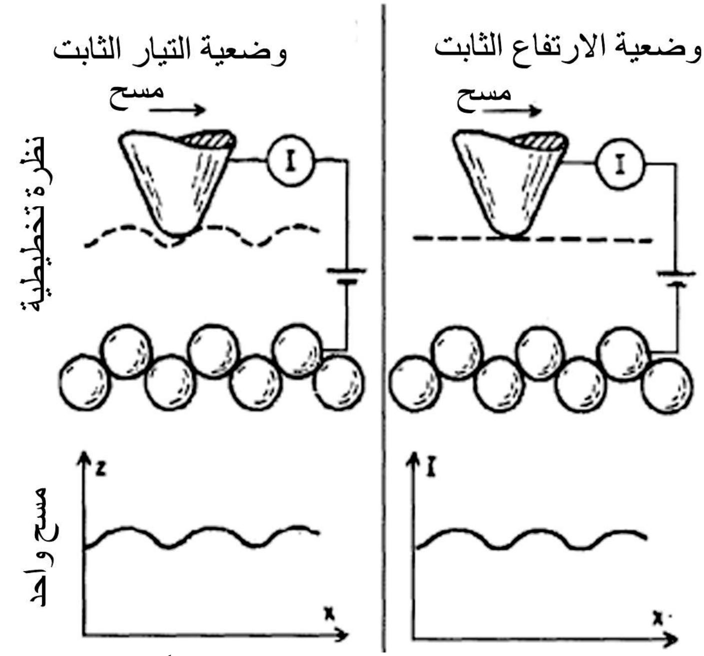
$$d - d' = (1 - \mu g/a_f)d$$

من الواضح أن هذه الآلة البسيطة لا تعمل رأسياً. ولكن، مع تعديل بسيط كشبك الحامل بالسكة بمشبكين لولبين، يمكن للآلة أن تجعل الحامل يتحرك في الاتجاه الشاقولي. لاحظ أنه يمكن تركيب الماسح بصورة مركزية داخل أنبوب الحركة الخشنة. وهذا، سوف يخفض من حجم الـــ SPM إلى حد كبير.

هناك العديد من التصاميم الأخرى الجيدة التي تستخدم المكونات الكهروضغطية لحركة خشنة، وإن محرك القصور الذاتي الذي نوقش أعلاه شائع الاستخدام جداً في هذا المجال. توفر بعض إلكترونيات الـــ SPM التجارية نواتج خاصة لتوفير الفولتية الدافعة للمحرك. إذا كان رأس الـــ SPM محلي الصنع، فإنها لفكرة حسنة أن يتم بناء دارة الدفع أيضاً. يبين الشكل 6.3 الشكل الموجي المناسب لمحرك القصور الذاتي.



الشكل 6.3 الشكل الموجي الممكن لمحرك القصور الذاتي. في البداية يُدفع الحامل بسرعة ثابتة، ثم يتم سحب السكة بتسارع كبير للتسبب بالانزلاق. سوف يتحرك الحامل في الاتجاه المعاكس عن طريق عكس قطبية الفولتية.

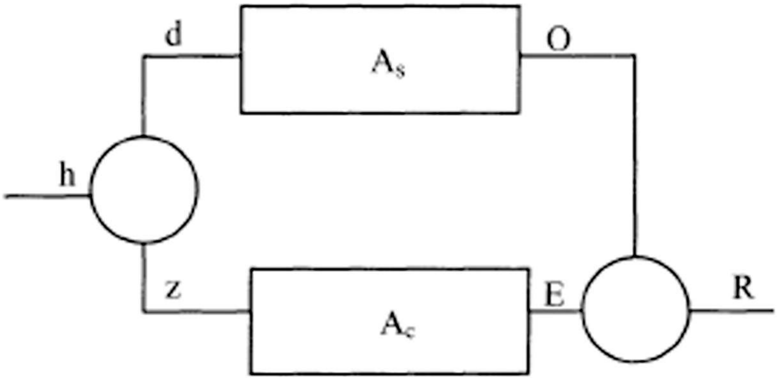


الشكل 7.3. إلى اليسار: وضعية التيار الثابت، مع تغذية مرتدة مُشغَّلة للحفاظ على تيار نفقي ثابت. إلى اليمين: وضعية الارتفاع الثابت، يتم إيقاف التغذية المرتدة. (من المرجع 8 بإذن من المعهد الأميريكي للفيزياء).

2.3 ج. حلقة التغذية المرتدة Feedback loop

في السطوح الخشنة، وفي تقنيات التحسس كتقنية التنفيق (Tunneling) مثلاً حيث يتطلب وجود المجس على مسافة قريبة جداً من السطح (ضمن بضعة انغسترومات)، تبرز الحاجة إلى حلقة تغذية مرتدة للمحافظة على مسافة آمنة بين المجس والعيّنة. في حالة STM، يمكن تشغيل المجهر بنمطين ممكنين (الشكل 7.3): نمط الارتفاع الثابت (بدون حلقة تغذية مرتدة) أو بنمط التيار الثابت (مع حلقة تغذية مرتدة). في نمط التيار الثابت، تغير حلقة التغذية المرتدة من ارتفاع الماسح للحفاظ على قيمة ثابتة لمقدار التيار. وإن هذا التغير في الارتفاع سيكون متغير خرج STM. ومع أن التغذية المرتدة ضرورية لمنع التصادم بين المجس والعيّنة، فإنها تقلل حتماً من سرعة القياس والاستبانة. وللحصول على استبانة عالية الدقة في تصوير منطقة صغيرة، بعد التأكد من دقة تسطح السطح بالتصوير الأولي بوجود حلقة التغذية المرتدة، فإنه من المستحسن دائماً التصوير مرة أخرى مع إزالة حلقة التغذية المرتدة.

يستخدم العديد من إلكترونيات STM التجارية الحديثة معالجة الاشارات الرقمية في حلقة التغذية المرتدة. وتكون من وجهة نظر المستخدم، هذه السيرورة مشابهة لحالة التماثلية (Analog). وقد تم تخطيطياً تمثيل حلقة التغذية المرتدة في الشكل 8.3. الغرض من حلقة التغذية المرتدة هو جلب الكمية المقيسة *0* أقرب ما يمكن إلى قيمة المرجع *R*.



الشكل 8.3 رسم تخطيطي لحلقة التغذية المرتدة المستخدمة في وضعية التيار الثابت لــ STM.

ولأجل التبسيط، يمكننا، افتراض أن كلّاً من *0* والــ *R* هما فولتيتان، وأن الفرق بين *0* و *R* هو $E = R - 0$. ونحن نهدف مهما كانت الاحتمالات أن نجعل *E* (الخطأ) أصغر ما يمكن. يتم تضخيم خطأ الإشارة هذا (والذي غالباً ما ينطوي على نسبة فولتية عالية للمضخم العملاني) وتطبيقه على الإلكترود z للماسح. لنفترض أن الكسب هو A_c (بالأنغستروم/فولت) كما هو مبين في الشكل، ذلك سيضبط الموقع z للمجس. وفيما يمسح المجس على طول سطح العيّنة، فإن ارتفاع السطح *h* سوف يتغير وفقاً للتضاريس. تعطى المسافة *d* بين المجس والعيّنة بــ: $d = z - h$. سوف تقاس هذه المسافة من قبل المجس وتضخم بفعل الإلكترونيات التالية. . إذا كان A_s (بالأنغستروم/فولت) هو الكسب، فإن: ($\delta 0 = A_s\ \delta d = A_s\ (\delta z - \delta h)$). وإذا افترضنا أن الإشارة *R* بقيت ثابتة خلال السيرورة، بحيث $\delta R = 0$ فنحصل على: $\delta E = -\delta 0 = -A_s\ (\delta z - \delta h)$. من ناحية أخرى، لدينا $\delta z = A_c\ \delta 0$. عليه، نحصل على: $\delta z = A_c A_s\ (\delta z - \delta h)$، وبالتالي: $\delta z = A_c A_s\ \delta h/(A_c A_s - 1)$، ويسمى $A_c A_s$ كسب الحلقة. وإذا اردنا أن يتبع المجس تضاريس السطح إلى أقرب مسافة ممكنة، سيتطلب ذلك الحصول على كسب حلقة كبير ($A_c A_s >> 1$) بحيث $\delta z = \delta h$.

إن الحجة أعلاه مبالغ في تبسيطها، لأنه يفترض وجود حالة سكون. وفي الواقع، يتطلب وقتاً لكل مرحلة في الحلقة للاستجابة على التغيير في الإشارة. وبعبارة أخرى، إذا مسح المجس خطوة على سطح δh، فإن الضبط δz لن يحضر على الفور. بدلاً من ذلك، سوف يستغرق الأمر بعض الوقت τ لكي تعوض بالكامل قيمة δh. يمكن أن يتسبب هذا التأخير الزمني في عدم الاستقرار في الحلقة وبتذبذبها. في ما يتعلق بالإشارة الجيبية بتردد مقداره f، تتسبب الحلقة خلال دورة واحدة $(1/f)$ بتأخير زمني يضاف إلى الإشارة. هذا ويحافظ التذبذب على قيمته حتى لو لم تكن هناك إشارة. وعندما يحصل ذلك يكون التردد f_0 هو الترددالطبيعي للحلقة. لاحظ أن $\delta E=-\delta 0$، لذلك فإن العلامة السلبية تدخل أوتوماتيكياً كنصف دورة (180^o انزياح في الطور) في الحلقة لجميع الترددات.

تعرف التغذية الراجعة كتناسب (P) عندما يكون A_c ثابتاً. وبصورة عامة، يتناقص كسب الحلقة مع تزايد التردد لأن As يتصرف بهذه الطريقة. ولتجنب التذبذب، يجب على الكسب A_cA_s للحلقة عند التردد f_0 أن يكون صغيراً. يسمى التردد عندما يكون كسب الحلقة 0 دسيبل (أو 1) تردد التصالب f_c (Cross over frequency). يمكن للتردد f_c أن يتغير عن طريق ضبط الـــ A_c. ولتحديد الحد الأقصى للـــ A_c الذي يمكننا ضبطه يتطلب ذلك عادة أن يكون انزياح الطور عند التردد f_c حوالى 120^o. ويعرف الفرق بين هذا الانزياح في الطور والـــ 180^o المسببة للأشكال، بالطور الهامشي (Phase margin) (في الحالة الراهنة 60^o). فإذا كان الطور الهامشي صغيراً جداً، فهنالك فرصة كبيرة للتذبذب. ولكن، إذا كان الفرق كبيراً جداً، فإن زمن الاستجابة للحلقة سيكون بطيئاً، ولن يكون A_c بالضرورة صغيراً جداً.

وهنالك طريقة واحدة إضافية لزيادة كسب A_c، هي بإضافة أداة تكامل (Integrator) بالتوازي مع المضخم المتناسب (Proportional amplifier). في هذه الحالة، لدينا :

$$\delta z = A\,\delta 0 + \frac{1}{T}\int \delta 0\,dt \qquad (5.3)$$

حيث A هو الكسب المتناسب (Proportional gain)، و T هو ثابت الزمن الاعتياني (Sampling Time Constant). يعرف هذا بالتكامل المتناسب (Proportional-Integration - PI) لحلقة التغذية المرتدة، ويتوفر موسطان عادة (A و T) لضبطهما.

ويمكن توليف الكسب المتناسب تماماً مثل التحكم المتناسب (Proportional Controller). تساعد أداة التكامل (Integrator) على زيادة الكسب عند الترددات المنخفضة. يتناقص كسب أداة التكامل مع زيادة التردد. وعند تردد قطع (Cutoff frequency) معين f_I، مساوٍ إلى $1/(2\pi AT)$، يكون كسب التكامل صغيراً بحيث يصبح التحكم متناسباً من جديد. وبات من المعتاد أن نحتاج f_I (عن طريق ضبط T) ليكون حوالى 10 ٪ من f_c. إذا كان f_I قريباً جداً من f_c، سيتم تخفيض الطور الهامشي. إذا كان f_I صغيراً جداً، سيتم زيادة الزمن اللازم لاستقرار (Settling time) الحلقة.

غالباً، يتطلب التحكم الكامل بالتغذية المرتدة كسباً تفاضلياً (Differentiate Gain) بالإضافة إلى الكسبين المتناسب والمتكامل، والمعرّف بالمتحكم PID. إن تأثير أداة التفاضل (Differentiator) هو زيادة كسب الحلقة عند الترددات العالية (كالذي تفعله أداة التكامل عند الترددات المنخفضة). لأن معظم الـ SPMs يمسحون عند ترددات منخفضة نسبياً، وأثر التفاضل ليس كبيراً جداً. تستخدم بعض وحدات تحكم الـ SPM حلقة تغذية مرتدة PI فقط لسيرورة أبسط.

3.3 المجهر النفقي الماسح (STM)

Scanning Tunaelling Microscope

كان المجهر النفقي الماسح أول مجهر من نوع SPM يجذب إليه انتباه العلماء والمهندسين. فعندما يتم وضع موصلين جداً قريبين من بعضهما البعض (بدون التلامس)، فإنه يبقى ممكناً أن يمر التيار الكهربائي عبر الفجوة بينهما. تسمى هذه الظاهرة بالنفقية (أو العبور النفقي) (Tunneling) وهي تأثير ميكانيكي كمومي (Quantum Mechanical Effect). يعتمد التيار النفقي على عاملين رئيسيين : (أولاً) المسافة بين الإلكترودين، و(الثاني) الخصائص الإلكترونية للإلكترودين الموصلين. وسوف نناقش هذين الجانبين مع مزيد من التفاصيل هنا.

يمكن في ميكانيكا الكم، اعتبار الإلكترون الحر مَوجة ذات طول موجي λ متناسب مع $1/mv$ حيث m هي الكتلة والـ v هي السرعة. ولكن، اذا كان "الجسيم" (الالكترون) يتصرف كموجة مستوية (Plane wave) حقاً، فإنه لن يبدو بعد ذلك كجسيم. فإننا على سبيل المثال، لا يمكننا أن نعرف بالضبط موقع الجسيم، على الأقل إلى مستوى

اللايقينية (Uncertainty) مقدارها λ. وهذا يضع حداً للاستبانة إذا كان علينا أن نستخدم الإلكترونات كموجات متنقلة (Traveling wave) كما هو الحال في المجهر الإلكتروني الماسح (SEM). هناك حالة مماثلة تحصل أيضاً في المجهر البصري، حيث نستخدم موجات بصرية، وتحدد الاستبانة على أساس الطول الموجي لضوء المصدر.

من الناحية الكلاسيكية، لا يمكن لجسيم طاقة حركية مقدارها $K = mv^2/2$ أن يدخل أو يعبر حاجزاً طاقته الكامنة أكبر من K. ولكن، في ميكانيكا الكموم، يكون ذلك ممكناً. ويطلق على اختراق الجسيمات الحرة لهذه المنطقة المحرمة بظاهرة التنفق أو النفقية. في المنطقة المحرمة، تصبح الجسيمات "افتراضية" ولن يتبع قانون حفظ الطاقة بدقة. يستخدم STM هذا الجسيم الافتراضي لكسر حدود استبانة الإلكترون الحر. ففي ميكانيكا الكم، يمكن كتابة قانون حفظ الطاقة على شكل معادلة موجية، تُعرّف باسم معادلة شرويدنجير :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Psi(x)+V(x)\Psi(x)=E\Psi(x) \qquad (6.3)$$

حيث يمثل الإلكترون بدالة الموجة $\Psi(x)$. ويمثل التعبير الأول الطاقة الحركية، ويمثل التعبير الثاني الطاقة الكامنة، والجانب الأيمن يعبر عن مجموع الطاقة. وإن احتمال العثور على إلكترون بين الموقعين x و $x + dx$ معطى بـــ $\Psi^*(x)\,\Psi(x)dx$. ينتج من ذلك شرط معيارية (Normalization condition):

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\Psi^*(x)\,\Psi(x)\,dx=1$$

وسيضمن ذلك العثور على الإلكترون في مكان ما في الحيز المسموح به.

يمكن حل هذه المعادلة للإلكترون ذي الطاقة E مع حاجز كمون (Potential barrier) كما هو موضح في الشكل 9.3. ولنفترض بداية أن الإلكترون ينتقل في الاتجاه $+x$. فسيكون الحل لدالة الموجة في المنطقة I $(x < 0)$ $\Psi(x)= Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$، حيث k هو عدد الموجة $\left(k=\frac{2\pi}{\lambda}=\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}\right)$، و Ae^{ikx} الموجة الساقطة، و الــ Be^{-ikx}، هي الموجة التي يعكسها الحاجز. الحل في المنطقة III $(x > d)$ لا يشمل سوى الموجة

المنتقلة في اتجاه x+، أي $\Psi(x) = Ee^{ikx}$. في منطقة الحاجز $(0 \le x \le d)$، والحل ليس موجة مستوية، ولكنه أسيٌّ $\Psi(x) = Ce^{kx} + De^{-kx}$. تتطلب خاصية المعادلة التفاضلية استمرارية الـــ $\Psi(x)$ و $d\Psi(x)/dx$ لجميع قيم x، بما في ذلك الحدود عند $x = 0$ و $x = d$. يمكن حساب جميع المعاملات $A, B, C, D,$ و E مع بعض ضمن شرط المعيارية. تعرف النسبتان $|B|^2/|A|^2$ و$|E|^2/|A|^2$ على التوالي كالانعكاسية R^2 والانتقالية T^2 على التوالي، ويمكن لحساب دقيق أن يبين:

$$|T|^2 \approx \exp(-2\kappa d) \quad \text{حيث} \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V-E)} \qquad (7.3)$$

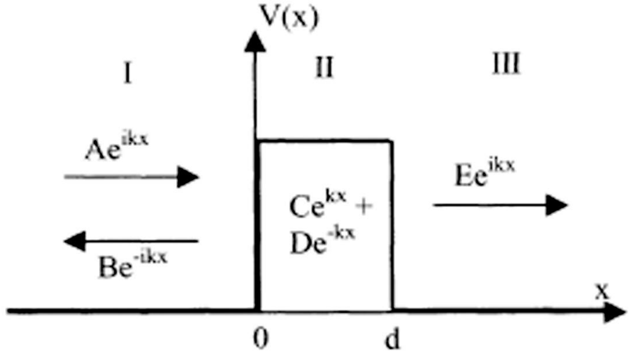
وهذه يمكن تعميمها لكمون ذي شكل عام $V(x)$:

$$|T|^2 \approx \exp\left\{(-2\int\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V-E)dx}\right\} \qquad (8.3)$$

ويمكن حساب كثافة التيار لإلكترون واحد كما يلي:

$$j(x) = \frac{\hbar}{2mi}\left[\Psi^*(x)\frac{d\Psi(x)}{dx} - \Psi(x)\frac{d\Psi^*(x)}{dx}\right] \qquad (9.3)$$

وكثافة التيار النفقي عند $x > d$ ستكون متناسبة مع $|T|^2$. وبما أن $|T|^2$ تتناقص أسياً مع d، فإن التيار النفقي سوف يتناقص أسياً مع سماكة الحاجز d. وهذا يفسر سبب ارتفاع استبانة STM في الاتجاه z، العمودي على السطح. ولكي يكون التيار النفقي كبيراً بما يكفي كي يكون قابلاً للقياس، يجب أن تكون d بقيمة $\lambda \approx 1/\kappa$.



الشكل 9.3 نفقية إلكترون واحد عبر حاجز كموني.

في حالة STM، تكون طاقة الإلكترون في الأغلب أقل من واحد إلكترون فولت (1 eV). يتوافق مع طول موجي من عشرة إلى مئة أنغستروم. أي ما يكفي لتوفير استبانة ذرية، لأننا لا نستخدم الإلكترونات هنا كجسيمات حرة لسبر السطح، كما هو الحال بالنسبة إلى SEM.

ينطبق التحليل أعلاه على وجه التحديد على إلكترون واحد في الفراغ. أما بالنسبة إلى الإلكترونات في المعادن، فهناك العديد منها يتحرك في كمون البلور الدوري، وحتى لو افترضنا انها لا تتفاعل مع بعضها البعض الآخر بشكل مباشر، فإننا ما زلنا بحاجة إلى اعتبارها في الحقيقة فرميونات (Fermions) وإنها تخضع لمبدأ استبعاد باولي (Pauli Exclusion Principle).

يمكن أن نعتبر الالكترونات في المعادن كإلكترونات محصورة في علبة ذات أبعاد L_x, L_y و L_z. ولكي يوائم عدد صحيح من الموجات داخل العلبة، يتوجب على الطول الموجي في اتجاه معيّن أن يكون على شكل: $\lambda = L/n$ (حيث إن n =1،2،3،...) وبالتالي $k = 2\pi/\lambda = 2n\pi/L$. الإلكترونات هي فرميونات، لذلك كل تركيبة معينة من: $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z) = (2n_x\pi/L_x, 2n_y\pi/L_y, 2n_z\pi/L_z)$ يمكن أن تقتصر فقط على إلكترونين (واحد يغزل للأعلى والآخر يغزل للأسفل). وبما أن n_x, n_y, n_z، هي أعداد صحيحة، لذا لكل حالة k "حجم" $(8\pi)^3/V$ في الحيز k. وأن V هو الحجم الحقيقي للعلبة (أي حجم العيّنة). إن عدد الحالات المحصورة بين سطحي الكرتين ذات الشعاعين: k و $k+dk$ هو: $4\pi k^2dk[(8\pi)^3/V] = Vk^2dk/2\pi^2$. ومع تضمين الغزل، فإن عدد الإلكترونات التي يمكنك احتواءها ضمن هذه القشرة يساوي Vk^2dk/π^2 . عليه، سوف تملأ *الكترونات بعدد* N الحالات من الطاقة الأدنى مع $k = 0$ إلى ما يصل الى كرة ذات نصف قطر يدعى شعاع فيرمي k_F، ويصبح لدينا بالتالي:

$$\int_0^{k_F} \frac{Vk^2dk}{\pi^2} = N \Rightarrow k_F = \left[\frac{3N\pi^2}{V}\right]^{1/3} \qquad (10.3)$$

وتسمى الطاقة المرادفة هنا طاقة فيرمي E_F:

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \qquad (11.3)$$

ويطلق على عدد الحالات المتاحة لكل نطاق طاقة ولكل حجم عينة كثافة الحالات (Density of States)، $n(E)$.

هذا ويعطى عدد الحالات الموجودة بين k و $k + dk$ بالمعادلة:

$$dn = \frac{Vk^2 dk}{2\pi^2} \qquad (12.3)$$

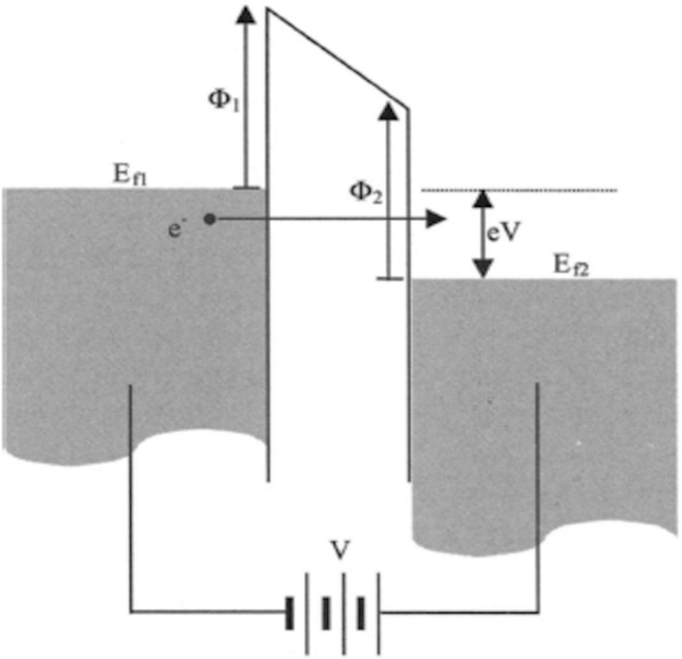
لكن $E = (\hbar^2 k^2)/2m$ و $dE = (\hbar^2 k/m)\, dk$. ومع استبدال هذه المعادلة بالمعادلة أعلاه، نحصل على :

$$n(E) = \frac{1}{V}\frac{dn}{dE} = \frac{mk}{2\pi^2\hbar^2} = \sqrt{\frac{m}{2}}\sqrt{\frac{\sqrt{E}}{\pi^2\hbar^4}} \qquad (13.3)$$

من الواضح أن كثافة الحالات $n(E)$ تعتمد على الطاقة وهي متناسبة مع $E^{1/2}$ في هذه الحالة. لقد افترضت مناقشتنا إلى حدّ الآن أن الكمون داخل العلبة يساوي صفراً. أي بعبارة أخرى، إن هذه الالكترونات لا تزال حرة داخل العلبة. ومن الناحية الواقعية تتحرك الإلكترونات ضمن كمون فعال بسبب النوى وغيرها من الإلكترونات. ولا تكون $n(E)$ للمواد الحقيقية بسيطة كما هو النموذج المذكور أعلاه. وفي معظم الحالات، يمكن احتساب هذه الكثافة من نموذج أكثر دقة، أو كما يمكن أن تقاس في المختبر. إن هذا هو جزء مهم من البيانات لأنه يحدد العديد من الخصائص الإلكترونية للمواد، وإن الطريقتين الشائعتين التي يمكن استخدامهما لقياس كثافة الحالات هما مطيافية الانبعاث الضوئي (Photoemission Spectroscopy)، والمطيافية النفقية (Tunneling Spectroscopy). سوف نناقش الطريقة الأخيرة في هذا الفصل.

من المعروف أن الإلكترونات تملأ الحالات الكمومية (Quantum States) ابتداءً من أدنى مستوى للطاقة إلى مستوى فيرمي. وإن الفرق في الطاقة بين مستوى فيرمي والفراغ عند نقطة خارج العيّنة هو الطاقة اللازمة لإزالة إلكترون من سطح العيّنة، أي ما يعادل دالة الشغل (Work Function) للعيّنة. عندما يتم وضع موصلين قريبين جداً من بعضهما البعض، فإن الإلكترونات سوف تعيد توزيع نفسها بين الموصلين حتى تتساوى طاقة فيرمي في كلا الجانبين. وهذا مشابه للوضعية التي يحصل فيها تلامس مباشر للموصلين مع بعضهما البعض. لا يعتمد التيار النفقي فقط على ارتفاع الحاجز

وعرضه، ولكنه أيضاً يعتمد على عدد الالكترونات المتاحة لهذه السيرورة، وعدد الحالات الفارغة لكي تملؤها الإلكترونات في المعدن الآخر. وبعبارة أخرى، يعتمد التيار النفقي أيضاً على كثافة حالات الموصلين.

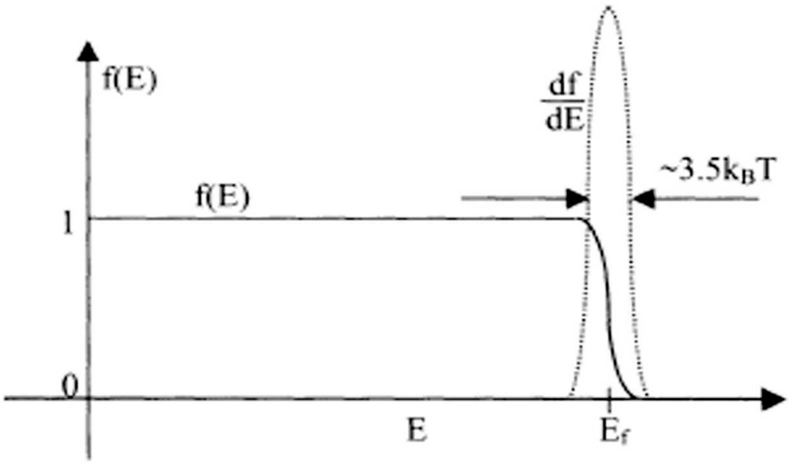


الشكل 10.3 انتقال الإلكترونات أو عبورها نفقياً بين معدنين.

عندما لا يكون هنالك فرق في الفولتية بين الموصلين، فإن التيار النفقي من جانب واحد إلى الجانب الآخر يعادل التيار النفقي في الاتجاه المعاكس، وسوف تكون محصلة التيار النفقي النهائية تساوي صفراً. للحصول على محصلة تيار نفقي خالصة (Net tunneling current)، يجب تطبيق فولتية محيزة (Bias voltage) على الموصلين. وكما هو مبين في الشكل 10.3، سيتم رفع مستوى فيرمي على الجانب 1 بـــ eV بالنسبة إلى مستوى فيرمي على الجانب 2، حيث e هي شحنة إلكترون واحد. سوف تجد الإلكترونات على الجانب 1 مواقع فارغة أكثر مما هو موجود على الجانب الآخر من الحاجز لجرّها نفقياً أكثر من الإلكترونات على الجانب 2. وبالتالي، سوف يحصل تيار نفقي صاف من الجانب 2 إلى الجانب 1.ويمكن تمثيل التيارات النفقية كمياً على النحو التالي :

$$I \propto \int_{-\infty}^{\infty} n_1(E) n_2(E+eV)[f(E) - f(E+eV)]dE \qquad (14.3)$$

الدالة *f(E)* في المعادلة أعلاه هي توزيع فيرمي– ديكارت، وهي العدد المتوسطي الممكن تعبئته لحالة ذات طاقة *E* وعند درجة حرارة *T*. k_B هو ثابت بولتزمان.



الشكل 11.3: انتشار فيرمي – ديراك ومشتقته

يبين الشكل 11.3 تخطيطاً لشكل توزيع فيرمي – ديراك. كما يمكن ملاحظة أن مشتقته لها شكل غاوسي (Gaussian form)، مع عرض حوالى 3.5 k_BT. عند انخفاض درجة الحرارة، سوف تصبح المشتقة أكثر حدة، وستصبح تدريجياً دالة دلتا (Delta function). ومع استبدال $[f(E+eV) - f(E)]/\Delta(eV)$ بدالة دلتا $\delta(E)$، سوف تعطي مشتقة التيار النفقي (*dI/dV*) في المعادلة المذكورة أعلاه التواء (Convolution) وفقاً لكثافة الحالة في الموصلين على كلا الجانبين.

يمكن قياس *dI/dV* (المعروفة أيضاً بالموصلية) بطريقتين. الطريقة الأولة هي ببساطة قياس تتابع التيارات النفقية *I* عند فولتيات تحيز V مختلفة ومن ثم حساب *dI/dV* عددياً. هذه الطريقة أكثر عرضةً للضجيج، ذلك أن أي عنصر من عناصر الضوضاء، مهما كان صغيراً، يمكن أن يسبب مشتقة شديدة الانحدار. ويستخدم معظم الباحثين مضخم إحكام (Lock-in amplifier) لقياس المشتقة. ويتم فرض تذبذب صغير $\delta V \sin\omega t$ على

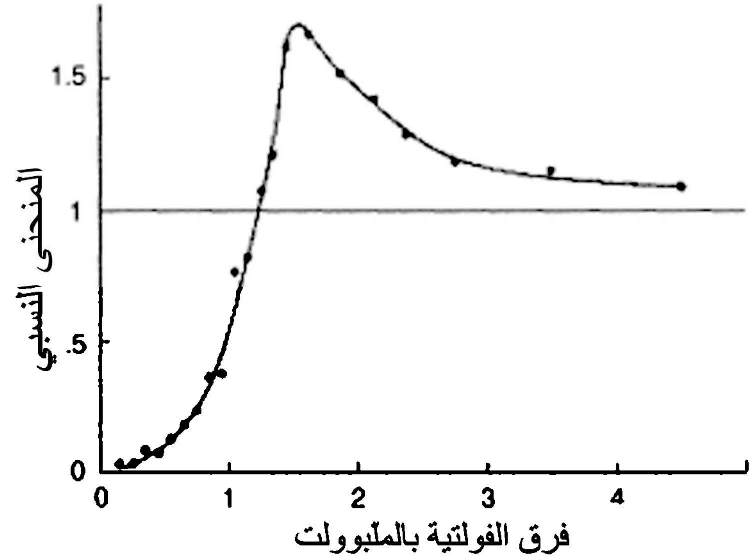
التحيز الثابت V، حيث إن ω هو التردد الزاوي. ومع I كدالة لـ V، فإن التذبذب الصغير سوف يتسبب أيضاً بتذبذب I عند نفس التردد ω. وحيث إن $\delta I = (dI/dV)\ \delta V$، فسيكون اتساع تذبذب التيار متناسباً مع dI/dV إذا كان δV ثابتاً. إذا ضُبِط مع ضبط تردد المرجع على ω، يمكن استخدام مضخم إحكام في الكشف عن المكون المتذبذب في التيار النفقي. وسيكون ناتج الفولتية متناسباً مع δI، وهذه الفولتية سوف تؤخذ على أنها بيانات تتناسب مع dI/dV . هذا يخدم مضخم الإحكام كمرشح ذي نطاق ضيق جداً، وعليه سيمكن الحد من مستوى الضجيج وتخفيضه بشكل كبير. وبما أن السيطرة بالتغذية الراجعة للـ STM سوف تفسر التغير في التيار كتغيير في المسافة "عينة – رأس"، وبذلك من المهم إغلاق التغذية الراجعة كلما تغيرت فولتية التحيز.

إذا كانت كثافة الحالات على جانب واحد ثابتة تقريباً، لذا سوف تعطي مشتقة التيار النفقي كثافة الحالة عند الجانب الآخر. وهذه هي طريقة عمل STM لقياس كثافة الحالة المحلية لمعدن. لاحظ أنه يمكن فقط تحديد كثافة الحالة لغاية ثابت تناسب معين، الذي يتعلق بكثير من العوامل مثل المسافة عينة – رأس ومساحة البقعة النفقية. وهذه المعايير ليست معروفة جيداً في معظم الحالات، في قياسات الـ STM، لأن القيمة المطلقة لكثافة الحالات من الصعب تحديدها. مع ذلك، فإن المعلومات التي تم الحصول عليها كافية لمعظم الأغراض. علاوة على ذلك، فإن النفقية هي الطريقة الأكثر مباشرة لقياس كثافة الحالات. ويمكن أيضاً قياس الكثافة في كلتا الحالتين المأهولة وغير المأهولة بكل بساطة بعكس قطبية التحيز. ولذلك يجد الـ STM العديد من التطبيقات بسبب هذه القدرة. ومن الأمثلة الأكثر شيوعاً هي الموصلية الفائقة (Superconductivity).

تذكّر بأن مشتقة التيار النفقي تنطوي على التواءَيْن اثنين لكثافة الحالة، وقد افترضنا سلفاً أن تكون احداهما ثابتة. وسوف يكون القياس فعّال جداً إذا كان لكثافة الحالة في الجانب الآخر بعض الميزات الواضحة. وهذه في الواقع هي حالة الموصلية الفائقة. ووفقاً للنظرية التقليدية، يمكن تمثيل كثافة حالة إلكترونات الموصلية الفائقة بالتالي:

$$n_s(\xi) = \begin{cases} n_n(0)\dfrac{|\xi|}{\sqrt{\xi^2 - \Delta^2}} & \text{if } |\xi| \ge \Delta \\ 0 & \text{if } |\xi| \le \Delta \end{cases} \qquad (15.3)$$

حيث $n_n(0)$ هو الكثافة المعيارية للحالات وع هو قياس الطاقة مع مستوى فيرمي E_f كمرجع صفر. و 2Δ هي فجوة الطاقة الناتجة من إقران الإلكترون (Electron pairing) في موصل فائق. يبين الشكل 12.3 الموصلية النفقية النموذجية (dI/dV) لموصل فائق. لاحظ التفرّد (Singularity) عند $E = \Delta$. لهذا السبب، يستخدم غالباً STM لقياس فجوة الطاقة في موصل فائق. ويمكن أيضاً استخدامه لقياس كثافة الحالة في أنصاف الموصلات، التي يمكن من خلالها تحديد نطاق الفجوة. [10]

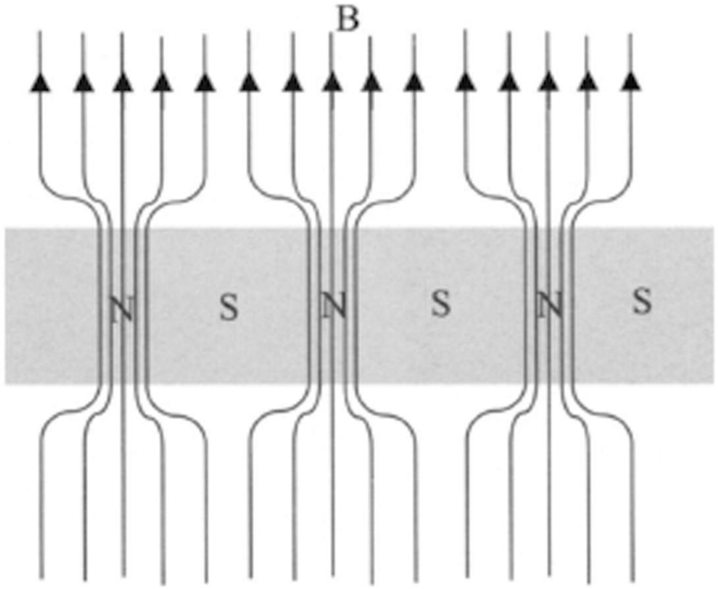


الشكل 12.3 كثافة الحالة لألمنيوم فائق الموصلية. ومن أوائل ما تم الحصول عليه بالمطيافية النفقية. موقع الذروة يحدد بشكل تقريبي Δ. (من المرجع 9 بإذن من الجمعية الفيزيائية الأميركية).

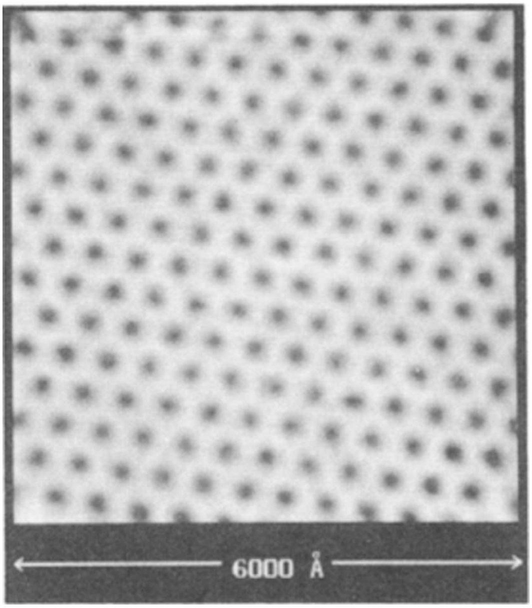
لاحظ بأن الـ STM هو مجس محلي، وإن الفرق الرئيسي بين STM والوصلة النفقية هو أنه يمكن تحسس كثافة الحالة محلياً. يستخدم STM في كثير من الأحيان في تصوير الدوامات (Vortices) فائقة الموصلية بسبب هذه القدرة. وبالنسبة إلى معظم الموصلات الفائقة (وتسمى الموصلات الفائقة نوع II)، يمكن لمجال مغنطيسي خارجي اختراق المادة جزئياً. وعندما يحصل ذلك، ستتجمع خطوط المجال الخارجي معاً في خيوط داخل موصل فائق. وستصبح هذه الخيوط في الواقع عادية (وليس فائقة التوصيل) بسبب المجال المغنطيسي المخترق (الشكل 13.3). وستظهر هذه المناطق

الطبيعية كبقع (تسمى دوامات) وكأنها جُزر على السطح، ثم ترتب نفسها في بنية سداسية. وتصبح الموصلية المحيزة المنخفضة (Low biased conductivity) للمنطقة فائقة التوصيل أقل بكثير من المنطقة العادية، وذلك بسبب فجوة الطاقة 2Δ. فاذا استطعنا مسح (Scan) وقياس الموصلية المحلية مع وجود تحيز أقل من Δ، يمكننا عندها تجميع صورة لهيئة هذه الدوامات (الشكل 14.3).

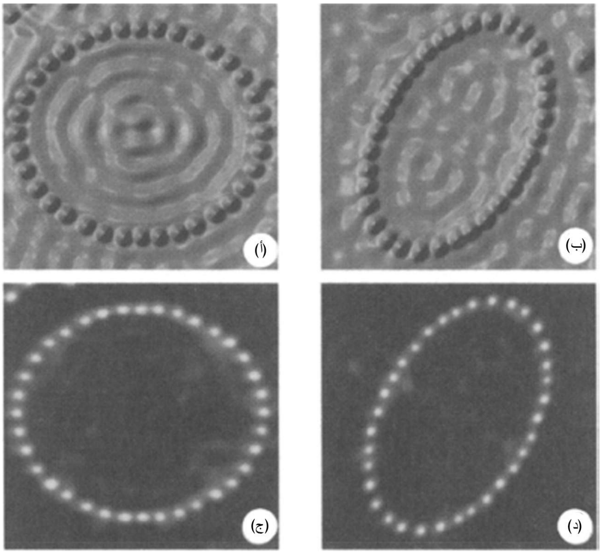
هنالك حالات كثيرة أخرى تختلف فيها الخصائص الإلكترونية مكانياً (Spatially) على سطوح العيّنة. فإن الشوائب أوالعيوب، أو حتى البنى النانوية المصنعة سوف تغيّر الخصائص الإلكترونية بشكل ملحوظ في المنطقة المجاورة. لذلك يعتبر STM أداة قوية جداً في التكنولوجيا النانوية. ومن الأمثلة المعروفة جيداً، مشاهدة خصائص موجة الإلكترون بالقرب من البنى النانوية (الشكل 15.3). يمكن تصنيع هذه البنى من خلال نقل وترتيب الذرات في نمط مرغوب مع رأس STM.[12]



الشكل 13.3 تشكيل الدوامات في ألمنيوم فائق الموصلية. المنطقة S لا تزال فائقة الموصلية، ولكن المنطقة حيث يخترقها المجال (N) أصبحت الآن عادية (لب الدوامة).



الشكل 14.3 صورة دوامة STM لـ $NbSe_2$ أخذت عند 1.8 K، مع مجال خارجي مقداره 1 T (من المرجع 11 بإذن من الجمعية الفيزيائية الأميركية) .



الشكل 15.3 ذرات كوبالت (Co) على سطح ناعم من النحاس (111). يتم نقل ذرات الكوبالت إلى النمط المطلوب عن طريق التعامل بعناية مع الموقع وفولتية رأس STM. لاحظ كيف أن الموجات الإلكترونية في الخلفية تم تركيزها بواسطة الحدود. الصور السفلى هي صور *dI/dV* لتلك في الأعلى (من المرجع 12 بإذن من المجلات ماكميلان المحدودة).

يمكن التقاط الذرات الواهية خفيفة الارتباط بالسطح أو إرسالها من خلال التعامل الحذر مع فولتية الرأس. وستتفاعل موجات الإلكترون السطحية مع هذه البنى مسبّبة تغييراً مكانياً صغيراً للموصلية. وسيظهر ذلك في صورة STM كاختلاف صغير في التيار النفقي وفي عرض أنماط الحيود، كما هو متوقع من قبل الخاصية الموجية للإلكترونات.

عندما نحاول تفسير صور STM كخارطة للموصلية المحلية، كالتصوير الدوامي (Vortex imaging) على سبيل المثال، يجب أن يكون السطح السفلي مسطحاً تماماً. وإلا، فإنه من المستحيل معرفة ما إذا كانت الميزات التي نراها في الصورة ناتجة من تأثير إلكتروني أم هي نتيجة لتضاريس السطح. وعلينا أن نحدد ذلك من نطاق مسح تسطيح السطح. فإذا لم يكن السطح مسطحاً كما ينبغي، أو إذا أردنا تأكيد تسطيحه، يمكننا أخذ صورة المنطقة نفسها مع العديد من فولتيات التحيز المختلفة. وقد يسمح ذلك لنا بإزالة إلتواء(De-convolute) المكون الالكتروني من المكون التضاريسي، فعلى سبيل المثال، يمكننا في التصوير الدوامي أن نصور ذلك مع فولتية انحياز $V>>\Delta$. حيث إن كثافة الحالة عند الطاقة العالية هي نفسها تقريباً بين الحالة فائقة التوصيل والحالة العادية، فيمكننا الافتراض بأنها صورة تضاريسية (طوبوغرافية). وإذا استخدمنا هذه الصورة لمعايرة (أو تقسيم) الصورة التي حصلنا عليها بواسطة التحيز المنخفض عند $V<\Delta$، ستكون النتيجة أشبه بصورة الدوامة الحقيقية.

إلى جانب كثافة الحالة، يمكن أيضاً استخدام STM لقياس دالة الشغل المحلية. كما ناقشنا ذلك بالفعل سابقاً، فإن التيار النفقي يتناسب مع $e^{-2\kappa e}$، حيث κ معطاة بـــ:

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m(V-E)}}{\hbar} \cong \frac{\sqrt{2m\Phi}}{\hbar} \qquad (16.3)$$

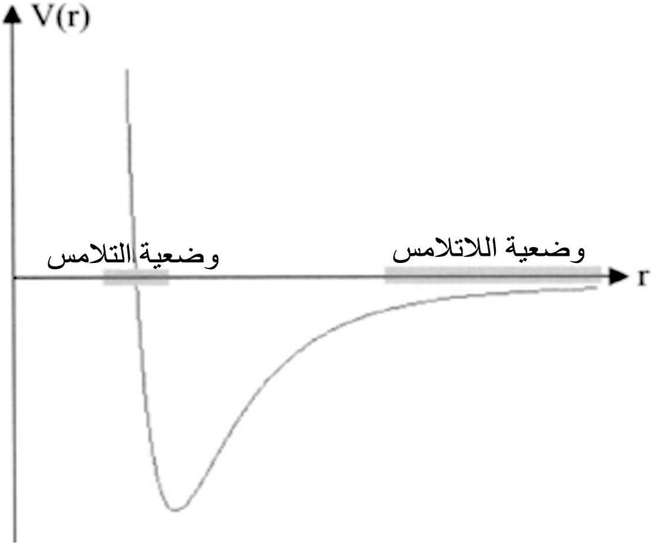
لدى حصولنا على التعبير السابق، كنا قد افترضنا أن مستوى فيرمي له طاقة صفر، وأن E صغيرة (وهذا هو الحال ما دامت فولتية التحيز صغيرة). يتم استبدال V بواسطة دالة الشغل Φ للإلكترودين. ومع أخذ لوغاريتم التيار النفقي، نحصل علي ما يلي:

$$I = Ke\text{-}2\kappa\, s \;\Rightarrow\; \ell nI = \ell nK - 2\kappa\, s \qquad (17.3)$$

حيث إن K هو ثابت التناسب. وللحصول على دالة الشغل Φ، نحن بحاجة فقط الى قياس I مع فولتيات z–كهروضغطية مختلفة (متناسبة مع s). فإذا رسمنا بيانياً log I مقابل Vz، يمكن تحديد دالة الشغل Φ، عن طريق استنتاج ظل (slope) هذا الرسم البياني.

4.3 مجاهر مجس ماسح أخرى Other scanned probe microscopes

إن طريقة التيار النفقي هي ليست الطريقة الوحيدة التي يمكن بواسطتها تحسس السطوح وقياسها. فهنالك للتصوير الطوبوغرافي نوع آخر من المجاهر يستخدم بشكل شائع ويسمى مجهر القوة الذرية (AFM)، أو مجهر قوة المسح (SFM). في هذا المجهر، تقاس قوة التفاعل بين المجس والعيّنة كمؤشر للمسافة بينهما. وحيث إن لا حاجة إلى تيار، فإنه يمكن تصوير الأسطح العازلة والموصلة على حد سواء. وهذه ميزة جليلة تتخطى ميزة STM. مع ذلك، فإن استبانه هذا المجهر ليست مرتفعة مقارنةً بـــ STM، مع بقاء الاستبانة الذرية ممكنة في ظل الظروف المواتية. ومقارنةً بالمجهر الإلكتروني الماسح، فالأخير له أجهزة أبسط، بإمكانها أن تعمل والعيّنة في الهواء المحيط، وهي أرخص بكثير في السعر، لهذه الأسباب، فالجهاز أكثر وأكثر شيوعاً في مختبرات عديدة.



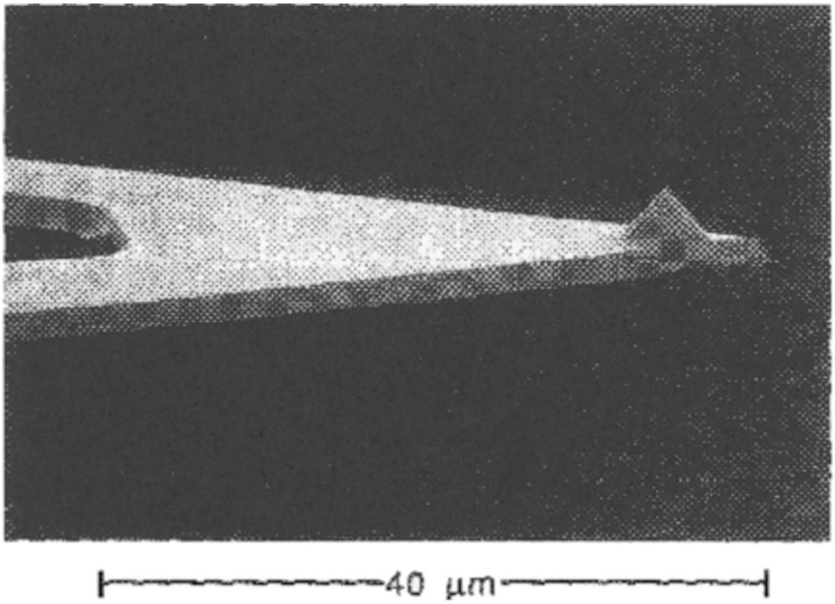
الشكل 16.3 الطاقة الكامنة بين الرأس والعيّنة كدالة للمسافة بينهما. يكون الكمون جذاباً عندما يكونان متباعدين عن بعضهما البعض (عدم التلامس)، لكنه يصبح متنافراً بقوة عندما يكونان متقاربين من بعضهما البعض (التلامس).

في مجهر القوة الذري (AFM)، يمسح المجس سطح العيّنة ويعتبر انحرافه عنها كقوة تفاعل بينهما. يطلق على مجس AFM في كثير من الأحيان بالناتىء (Cantilever)[*] نظراً إلى تصميمه الخاص، وسوف نستخدم كذلك مصطلحاً رديفاً آخر أكثر عمومية هو "المجس" (Probe). تقاس قوة التفاعل بين الرأس والعيّنة بواسطة كمون لينارد جونز (Lennard-Jones Potential)، التي تصف التفاعل بين ذرتين محايدتين. وكما هو معروف فإن الذرة ليست جسيماً نقطياً صلباً، ولكنها نواة صغيرة محاطة بسحابة إلكترونات ديناميكية أكبر يتغير شكلها باستمرار. فعندما يتم وضع ذرتين قريباً من بعضهما البعض، فإنهما سوف يحدثان في بعضهما البعض قطبية ثنائية بتغيير شكل سحابة الإلكترونات للذرات الأخرى. ويطلق على القوة بين الأقطاب الثنائية قوة فان دير ولز (Vander Waals force) وهي قوة تجاذب ذات كمون بشكل ($-A/r^6$) عندما تكون الذرات متباعدة عن بعضها البعض نسبياً. وعندما تكون الذرات متقاربة جداً من بعضها البعض، يدخل تأثير قوة ناتجة من مبدأ استبعاد باولي حيز التنفيذ. ولا يسمح هذا المبدأ لإلكترونين من احتلال نفس الحالة في المكان نفسه. والنتيجة هي قوة تنافر كبيرة ضمن نطاق ضيق جداً (عندما تكون الذرتان قريبتين من بعضهما البعض). إن كمون قوة التنافر في هذه الحالة يكون بشكل ($+B/r^{12}$). وإن قوة التنافر هذه ضرورية لمنع تقوُّض الذرتين نتيجة قوة التجاذب بين ثنائيات القطب. يبين الشكل 16.3 تخطيطياً كمون لينارد جونز بين ذرتين. بين منطقتي التجاذب (البعد) والتنافر (القرب)، هنالك نقطة توازن يكون فيها الكمون عند حده الأدنى وقوة التفاعل بين الذرتين تساوي صفراً. وفي هذه هي النقطة بالذات تستقر الذرتان.

هذا وتنشأ حالة مماثلة عندما يتم وضع المجس على مقربة من سطح العيّنة، إذ يخضع المجس أولاً لقوة تجاذب (ابتداءً من النقطة الأبعد)، ومن ثم لقوة تنافر، بعد اجتيازه نقطة التوازن. ويمكن استخدام هذه الظاهرة لتحديد نمطيّ عمل AFM. فعندما يحتفظ بالمجس بعيداً عن العيّنة، يعمل AFM بنمط عدم التلامس وتصبح القوة بين المجس والعيّنة قوة تجاذب. وفي هذا الموضع، يكون الرأس على مسافة تتراوح بين عدة عشرات إلى عدة مئات الانغسترومات من السطح، وتكون القوة في حدود 10^{-12} N. وفي نمط التنافر، يعتبر الرأس وكأنه في حالة تلامس مباشر مع السطح ويعمل AFM عندئذٍ في

[*] الناتىء (Cantilever): دعامة مثبتة تثبيتاً محكماً من أحد طرفيها وحرّةً من الطرف الآخر (المترجم).

وضعية التلامس. تتغير القوة بشكل كبير ضمن مسافة صغيرة بسبب منحنى الكمون حاد الانحدار في منطقة التنافر، ويكون نطاق التشغيل النموذجي هنا بين $N\ 10^{-6}$ و $N\ 10^{-7}$، ويمكن أن تكون صغيرة إلى حد $N\ 10^{-9}$.



الشكل 17.3 ناتيء SiO_2 لــ AFM مصنع بواسطة الليثوغرافيا الضوئية (من المرجع 13 بإذن من مؤسسة الفراغ الأميركية).

وعلى أية حال، يتم استخدام الناتئ (Contilever) كموازن نابضي (دينامومتر) لقياس قوة التفاعل. ويقاس انحراف الناتئ، ومن ثم تحسب القوة إذا كان ثابت النابض (Spring constant) معروفاً. ولضمان أقصى حساسية قياس يجب أن يكون ثابت النابض صغيراً قدر الإمكان بحيث يمكن لقوة صغيرة أن تحدث انحرافاً كبيراً. يمكن تقدير قيمة ثابت النابض k للوحة صلبة كما يلي:

$$k=\frac{E}{4}\frac{wt^3}{\ell^3} \qquad (18.3)$$

حيث w, t و ℓ هم على التوالي عرض، سماكة، وطول اللوحة، (E) هو معامل يونغ لمادة الناتئ. قد يكون للناتئ (Cantilever) الحقيقي شكل أكثر تعقيداً، وغالباً ما يكون

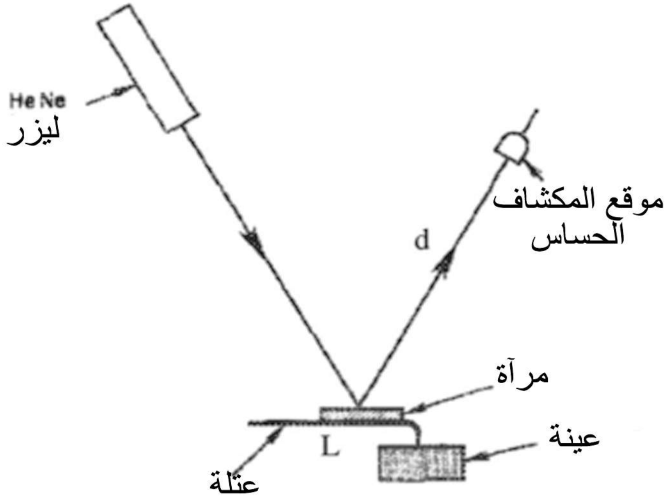
مصنوعاً بطريقة الليثوغرافيا الضوئية (الشكل 17.3). ونحتاج أن يكون ثابت النابض صغيراً لضمان حساسية قياس عالية، ولكن يجب أيضاً على كتلة الناتئ أن تكون صغيرة عند ترددات الرنين المنخفضة. لذلك، نحن بحاجة إلى حل وسط بين معامل يونغ صغير والكثافة الصغيرة لمادة الناتئ. المادة الشائعة المستخدمة هي السليكون، أو أكسيد السليكون، أو نيتريد السليكون (Si_3N_4).[13] يبلغ معامل يونغ لنيتريد السليكون على سبيل المثال، حوالى 250 GPa. وفي لوحة من نيتريد السيليكون بطول 200 μm، وعرض 20 μm، و سماكة 2 μm، يكون ثابت النابض حوالى 1.25 N/m. ومع كثافة kg/m^3 3190، تكون كتلة الناتئ حوالى 2.5×10^{-11} kg. ويمكن تقدير تردد رنينه من المعادلة $\omega_0 = (k/m)^{1/2}$ بحوالى 220 kHz. إن تردد الرنين هذا عالٍ، ولكنه معقول لأنه مماثل لتردد رنين أجزاء الأخرى من المجهر، كالأنبوب الكهروضغطي على سبيل المثال. وهكذا بمعرفة ثابت النابض، يمكن قياس قوة التفاعل من خلال انحراف الناتئ. ومع قيمة ثابت نابض مقدارها N/m، يمكن لقوة 10^{-10} N إنتاج انحراف مقداره واحد انجستروم، وهو انحراف يمكن قياسه بالطرق المناقشة أعلاه.

إن الميزة الرئيسية لوضعية عدم التلامس تتجلى بشكل واضح في أن الرأس لا يلامس السطح بصورة مباشرة، وبالتالي فهي ميزة مناسبة للأسطح الطرية. مع ذلك، فإن استبانة وضعية عدم التلامس ليست مرتفعة كثيراً، لأن القوة لا تتغاير كثيراً على امتداد مسافة طويلة. وللحصول على حساسية أعلى، يتم غالباً قياس انحياز تردد رنين الناتئ بدلاً من قياس الانحراف مباشرة. يتذبذب الناتئ عند تردد رنينه، وعادة بعدة مئات من الــ kHz. هذا ويمكن قياس التردد بسهولة وبدقة عالية. وحيث إن ثابت النابض مُعرَّف كـــ $k = \Delta F/\Delta z$، فستتم محايدته (Offset) بتدرج القوة (Force Gradient) $F' = dF/dz$، إذا كانت القوة نفسها هي دالة الموقع z. وبعبارة أخرى، $k_{eff} = k - F'$ حيث k هو ثابت الزنبرك الاسمي (Nominal) للناتئ، عندما يكون الناتئ بعيداً جداً عن السطح، $F' = 0$ ويكون التردد الطبيعي $\omega_0 = (k_{eff}/m)^{1/2}$. وعندما يتم تقريب الناتئ أكثر من السطح، فإن التردد الطبيعي يصبح: $\omega = (k_{eff}/m)^{1/2} = [(k - F')m]^{1/2} \sim \omega_0[1 - 2F'/k]$ ويحصل انزياحاً جزئياً لــ $2F'/k$. يقيس الانزياح في تردد الرنين تدرج القوة F'، و بدوره يدل على المسافة بين العيّنة والرأس. ويمكن قياس الانزياح إما عن طريق تتبع تردد رنين الناتئ مباشرة، أو عن طريق التغيير في اتساع الاهتزاز. واعتماداً على عامل الجودة Q (Q-factor) للناتئ، يمكن أن يكون التغيير في الاتساع وخيماً جداً

عند تردد الرنين. ويمكن إضافة حلقة التغذية المرتدة لضبط المسافة بين العيّنة والرأس للحفاظ على سعة الاهتزاز بقيمة ثابتة. في هذه الحالة، يعمل مجهر القوة الذرية بوضعية تدرج قوة ثابت، أو "ببساطة" بنمط قوة ثابتة. من دون التغذية المرتدة، سوف يكون AFM في وضعية ارتفاع ثابت. وتشبه هاتان الوضعيتان وضعيتي التيار الثابت والارتفاع الثابت في STM. ومن المستحسن اختيار وضعية القوة الثابتة عند مسح منطقة ذات مساحة كبيرة.

عندما يعمل AFM في نمط التلامس، يكون الناتئ في اتصال مباشر مع السطح في نطاق القوة المتنافرة. والقوة المتنافرة أقوى بكثير، ويمكن أن يتغير مقدارها عدة مرات ضمن مسافة قصيرة. ينحرف فيها الناتئ لكي يتابع سيماء (Profile) السطح بسلاسة. أما في وضعية التلامس، فيكون الانحراف كبيراً بما يكفي لأن يقاس مباشرة. وتتحسين الاستبانة بسبب التدرج الكبير للقوة والانحراف. وبالنسبة إلى بعض المواد، تبقى الاستبانة الذرية ممكنة عندما يتم تشغيل AFM في وضعية التلامس. ولعل العائق الأكثر خطراً في تقنية التلامس هو إمكانية خدش سطح العيّنة بواسطة الرأس. وقد يتسبب الخدش من قوة القص (Shear force) (الجانبية) بين المجس والعيّنة. لذلك، لايصلح نمط التلامس في الأسطح الطرية والحساسة، التي تشمل معظم العينات البيولوجية. ولقد طور العديد من مصنعي AFM تقنيات خاصة للحد من المشكلة، من دون فقدان الكثير من الاستبانة.

وهنالك تقنية شائعة أخرى هي استخدام ما يسمى بسيرورة وضعية النقر (Tapping mode operation). وهذه السيرورة هي في وضعية وسيطة بين نمطي التلامس وعدم التلامس بالقرب من قاع منحنى الكمون في الشكل 16.3. والقوة المطلوبة لهذه التقنية تقل بقليل عن الحد الأدنى لوضعية التلامس، حوالى 10^{-10} N. يتم ضبط المجس ليهتز في اتساع من حوالى 10 nm. وفيما يمسح المجس سطح العيّنة، فإن اتساع الاهتزاز سيتغير وفقاً لتضاريس السطح. ويمكن أن يؤخذ اتساع الاهتزاز على أنه مساوٍ للمسافة بين موقع توازن الرأس والسطح. وفي هذه الوضعية، يعتبر الرأس وكأنه يضرب السطح بتروٍ، وهكذا اشتق الاسم "وضعية النقر" (Tapping mode). ومع أن الرأس ينقر السطح بتروٍ إلا أن نمط التشغيل هذا يمكن أن يخفض القوة الجانبية، ويسبّب تخدشاً معنوياً، وهذا بدوره مفيد جداً في تصوير المواد الطرية والعينات البيولوجية.



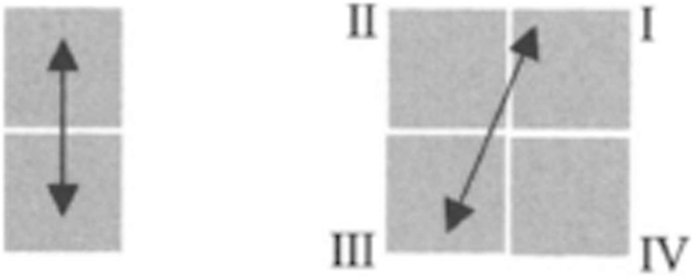
الشكل 18.3 نظام ليزر ضوئي مستخدم لقياس انحراف الناتئ. إن هذه الطريقة شائعة الاستخدام في العديد من AFMs (من المرجع 14 بتصريح من المعهد الأميريكي للفيزياء).

اعتماداً على وضعية التشغيل، قد نرغب في قياس موقع الرأس بشكل مباشر وهو في وضعية التلامس، أو قياس تردد الرنين كما هو الحال في وضعية عدم التلامس، أو قياس اتساع اهتزاز المجس كما هو الحال في وضعية النقر. في جميع هذه الحالات، يتم الحصول على القياس من انحراف المجس. هناك طرق مختلفة للكشف عن انحراف المجس. فعلى سبيل المثال، في الأيام الأولى لاختراع أول AFM، كانت تستخدم آلية دوائر STM لقياس التيار النفقي بين ناتئ AFM موصل ورأس آخر ثابت فوقه. وعادة يتغيير طول مسافة الفجوة بينهما مع انحراف الناتئ على طول السطح. وبما أن ذلك يتطلب وصلتين فإن طريقة الكشف هذه تكون صعبة وإن البنية ليست مستقرة تماماً. تتعلق نتيجة النفقية بظرف سطح مجس AFM. إضافة إلى ذلك، فإن التفاعل بين رأس STM وناتئ AFM ستتداخل مع انحراف الناتئ. هذا ولقد تم استبدال هذه الطريقة منذ فترة بأفضل منها، كالطريقة البصرية التي سنناقشها في ما يلي[14]:

في الطريقة البصرية، يطلى الجزء الخلفي من المجس بمعدن شبيه بالمرآة. تضيء حزمة من ليزر ثنائي هذا السطح، إما عن طريق مرايا أو عن طريق ألياف بصرية (الشكل 18.3). بعد انعكاس الحزمة على السطح المطلي، يتم الكشف عنها بواسطة كاشف حساس عن الموقع (Position Sensitive Detector-PSD). والـــ PSD هو جهاز إلكتروني

متوفر تجارياً. وهو عبارة عن دايودين ضوئيين (Photodiodes) موضوعين جنباً إلى جنب. يمكن تحويل التيار الضوئي (Photocurrent) من كلا الدايودين إلى فولتية وبعد ذلك يتم تضخيم الفرق بين الفولتيتين بواسطة مضخم تفاضلي (Differential amplifier). فإذا تم تقسيم الحزمة بالتساوي بين الدايودين، فلن يكون هناك خلل في التيار الضوئي (Photocurrent) والفولتية الناتجة سوف تكون صفراً. إما إذا كان هناك انزياح بسيط في بقعة الحزمة بسبب انحراف الناتئ، فإن الدايود الضوئي الذي يتلقى مزيداً من الضوء سوف يولد المزيد من التيار. لهذا السبب، يمكن أن تستخدم الفولتية الناتجة من المضخم التفاضلي كمقياس لانحراف الناتئ.

إن الانزياح الفعلي لبقعة الحزمة δx يعطى بـــ $d\delta\theta$ حيث إن d هي المسافة بين الكاشفات الضوئية والناتئ و $\delta\theta$ هو الانحراف الزاوي لحزمة الليزر. يتسبب انحراف الناتئ هذا بانحراف حزمة الليزر بنفس الزاوية (أو بدقة أكثر، $\delta\theta/2$). وبإمكاننا تقدير الانحراف إلى أول تقريب، كـــ $\delta z = L\ \delta\theta$، حيث إن δz هو الانتقال الشاقولي للرأس و L هو طول الناتئ. من ذلك، نحصل على $\delta x = (d/L)\ \delta z$. أي بعبارة أخرى، هناك تضخيم هندسي لـــ d/L. وإن هذا التضخيم يمكن أن يكون كبيراً بضع مئات المرات، اعتماداً على الحجم الفعلي للـــ AFM.



(أ) (ب)

الشكل 19.3 مخطط لجهاز الكاشف الحساس عن الموقع PSD. تبين الأسهم اتجاه انتقال بقعة الليزر. (أ) يمكن للـــ PSD أن يقيس فقط الانتقال الشاقولي. (ب) يمكن للـــ quad-PSD الرباعي أن يقيس على حد سواء الانتقال الشاقولي والانتقال الأفقي.

وهنالك أيضاً أرباع كاشفة حساسة للموقع (Quad-PSDs) متاحة تجارياً، توضع فيها أربعة دايودات ضوئية (Photodiodes) واحد في كلٍّ من الأرباع الأربعة (Four quadrants) (الشكل 19.3). في هذه المنظومة ستعمل القوة الطبيعية على جعل بقعة الليزر تتقافز "صعوداً وهبوطاً" على الكاشف الضوئي (Photodetector)، في حين تعمل القوة الجانبية على لَيّ الناتئ، ومن ثم نقل بقعة الليزر في الاتجاهين "اليسار واليمين". ويمكن عندها للـــ Quad-PSD الرباعي قياس القوة العادية والقوة الجانبية. ولقياس القوة الجانبية، نحتاج فقط إلى حاصل جمع التيارين الضوئيين (Photocurrents) من الديودين الضوئيين في الربعين الثاني II والثالث III ومقارنته بحاصل جمع التيارين الضوئيين من الدايودين الضوئيين في الربعين الأول I والرابع IV . ويكون مجهر القوة الجانبية (Lateral Force Microscope) مهماً في بعض هذه التطبيقات، مثل دراسة الاحتكاك أو الخواص الميكانيكية لبعض البوليمرات والعينات البيولوجية.

هذا وتعدّ طريقة الدايود الضوئي المذكورة أعلاه من الطرق شائعة الاستخدام في الـــ AFMs التجارية. ويعود ذلك إلى سهولة تشغيلها والحد الأدنى اللازم من التعديلات بعد استبدال الناتئ فيها. مع ذلك، هناك تقنيات أخرى للكشف عن انحراف الناتئ. منها على سبيل المثال، استخدام طرق التداخل (Interferometry) والسعة (Capacity) المستخدمتين للكشف عن الانتقال النانوي للناتئ. كما أن بعض شركات AFM تصنع النواتىء (Cantilevers) من مادة ضغط مقاومة (Piezoresistive)، بحيث يمكن قياس الانحراف المرتبط بمقاومة الناتئ بسهولة. وفي الآونة الأخيرة، بُذل جهد لاستخدام الشوكة الرنانة لمسك رأس الماسح مباشرة. وللشوكة الرنانة المستخدمة لهذا الغرض تردد مقداره 32.768 kHz. والذي يمكن إيجاده بسهولة في المذبذبات البلورية لدارات التوقيت. خلال مسح الرأس للسطح، ينزاح تردد الشوكة الرنانة وفقاً للقوة الذرية. وهذه طريقة ملائمة لأن AFM في كثير من الحالات (حالتي النقر ووضعية عدم التلامس على سبيل المثال) تستخدم كشف التردد في القياس. وهذه الطريقة تساعد أيضاً في جعل AFM أكثر إحكاماً، وأقل عرضة للضجيج الميكانيكي.

إن كل من STM و AFM يعد من أكثر أعضاء عائلة SPM المعروفة. ومع ذلك، يستعان أيضاً بغيرهما من تقانيات تحسس السطح. وقد يكون بعضها غير قادر على تحقيق استبانة ذرية، ولكنها توفر وسيلة لقياس بعض خصائص السطح الشيّقة علمياً. على

سبيل المثال، يمكن استخدامها لقياس السعة C بين الرأس (أو الإلكترود)، والعيّنة. وذلك لأن C تتناسب مع ثابت العزل الكهربائي (Dielectric)، كما يمكن لمجهرية مسح السعة (Capacitance microscopy) توفير معلومات موقعية عن العزل الكهربائي لسطح العيّنة. وعلى عكس STM، تتناسب الإشارة عكسياً مع المسافة الفاصلة بين العيّنة والرأس، ولا يمكن للاستبانة في هذه الحالة أن تكون جيدة كاستبانة STM. هذا بالإضافة الى الخصائص الإلكترونية والعزل الكهربائي والخصائص البصرية والمغنطيسية الأخرى هناك أنواع أخرى من المواد الهامّة لاتزال قيد الدراسة. يمكن استخدام مجس تأثير هول (Hall-effect Sensor) أو الـــ SQUID (للمجالات الضعيفة للغاية) لقياس المجال المغنطيسي الموقعي، ويطلق عليهما المسح بمجس هول والمسح بالـــ SQUID، على التوالي.

إذا كانت المادة تظهر سلوك الإنفاذية المغنطيسية (Ferromagnetic behaviour)، يمكن استخدام AFM لقياس القوة المغنطيسية بين الناتئ الممغنط والعيّنة. كما يمكن مغنطة الناتئ إما عن طريق طلائه بمادة مغنطيسية، أو بإضافة جسيم مغنطيسي في نهاية الرأس. يعرف هذا المجهر بمجهر القوة المغنطيسية (MFM). أحياناً يمكن استخدام STM لتصوير المجالات المغنطيسية في مادة ممغنطة بواسطة رأس مغنطيسي، كما هو الحال في STM المستقطب غزلياً (SPSTM) (Spin-Polarized STM). هذا وإن معظم الجهود المبذولة في الـــ MFM أو الـــ SPSTM تدور حول صناعة الرؤوس المغنطيسية، ويجري القياس فعلياً بواسطة AFM أو STM العاديتين. وبالنسبة إلى بعض تقنيات التحسس الأخرى، لا بد من إضافة أجهزة إضافية. كما هو الحال في مجهر المسح الضوئي للمجال القريب (NSOM)، الذي سنناقشه في القسم التالي.

5.3 مجهر المسح الضوئي للمجال القريب (NSOM)

Near-field scanning optical microscope (NSOM)

من المعلوم أن قدرة الاستبانة في جميع الأجهزة البصرية تتحدد بالطول الموجي للموجات الكهرومغنطيسية المستخدمة. وبخصوصية موجهة، إن الحد الأدنى لحجم جسيم يمكن استبيانه بواسطة مجهر هو حوالى λ 0.61. يعرف ذلك بحد آبي (Abbé Limit). إن الطريقة الوحيدة لتحسين استبانة مجهر في مجال الموجات البصرية (أو المجال البعيد)

هو بخفض الطول الموجي للمصدر. لذلك، تستخدم مجاهر المسح الإلكترونية (SEM) لتضخيم أعلى، على سبيل المثال، بسبب الطاقة العالية للإلكترونات (~keV) يكون لها موجات أقصر بكثير من موجات الضوء المرئي.

لدى اعتبار تشتت ضوء أحادي اللون (Monochromatic) ذي طول موجي λ من على سطح العيّنة، فإن الموجة المتشتتة ذات الطول الموجي λ فقط يمكنها أن تنتشر عبر الفضاء لمسافة طويلة (المجال البعيد) وإلى عدسة المجهر الشيئية. تتشكل هذه الموجات المتشتتة المنتشرة بواسطة حيود السطح على مدى مقياس طول طويل (>λ). وهي موجات تحمل معلومات عن مقاييس طول من السطح أكبر من λ. وهذا يفسر سبب اقتصار الاستبانة على الطول الموجي للمنتشر من الموجات. ولكن وحيث إن هناك العديد من الذرات ضمن الطول الموجي λ، فإن حيوداً على أطوال موجية أقصر سيحدث أيضاً. وتُخفى معلومات المدى القصير في ما يسمّى "موجات التلاشي" (Evanescent Waves) وهي موجات غير مادية ينتجها الحيود، ويكون لها متجه موجي وهمي، ولا تستطيع الانتشار عبر الفضاء كالموجات الحقيقية. وتتناقص شدة موجتها بسرعة مع المسافة (بحدود 10^{-4} ثانية). في حالة STM، إذا اعتبرنا حركة الإلكترونات في معدن حركة موجية، عندها يمكن اعتبار الدالة الموجية تحت الحاجز كموجات تلاشي. في هذا المعنى سيكون، لمجاهر المسح الضوئي للمجال القريب (Near Field Scanning Optical Microscope-NSOMs) STMs (الاثنان مجاهر المجال القريب) تناظر مشابه للمجاهر الضوئية وللمجاهر الإلكترونية (مجاهر المجال البعيد). أن كلّاً من NSO و STM يستخدم فاعلية الاضمحلال السريع للدالة الموجية اللازمة لتحسس السطح. ويعود الاختلاف إلى أن NSOM يستخدم الفوتونات و STM يستخدم الإلكترونات.

من خلال تجربة STM، علمنا بأنه يتوجب وضع الكاشف قريباً جداً من السطح للإمساك بمكون موجة التلاشي. وإن هذه الامكانية للإحاطة بحد آبي قد اقترحت منذ زمن طويل[15] (عام 1928)، لكنها أصبحت حقيقة واقعة بعد اختراع STM فقط. وإن السبب وراء هذا التأخير الطويل يعود بمعظمه إلى تطور المعرفة الخاصة بتصنيع مجس دقيق مع فتحة صغيرة للغاية. هذا وإن تقنيات أخرى مستخدمة في الماسحات وحلقات التغذية الرادة للقوة هي أيضاً مرغوب بها. وإن معظمها لم يكن متطوراً حتى تم اختراع الـ STM والـ AFM.

الشكل 20.3 رأس ليف ضوئي مستخدم كمصدر ضوء. وضعت نهاية الرأس قريباً جداً من سطح العيّنة. (من المرجع 16 مستنسخ مع إذن مسبق من L. Goldner وJ. Hwang)

من ناحية أخرى يمكن أن يتم الكشف عن المجال القريب إما بواسطة الانعاكسية (المصدر والكاشف على الجانب نفسه)، أو بواسطة الانتقالية transmissivity (المصدر والكاشف على الجانبين المتقابلين لعيّنة رقيقة). وبما أنه تم الكشف عن موجات كهرومغنطيسية، فإن الكاشف المستخدم في NSOM يكون عادة أنبوباً مضاعفاً ضوئياً (Photomultiplier Tube PMT) أو جهاز قرن الشحنة (Charge-Coupled Device CCD)، الذي يحول شدة الضوء الى فولتية يمكن تسجيلها. ثم يتم قرن الكاشف الضوئي بصرياً مع الطرف المسطح للمجس البصري. المجس البصري هو في الواقع ليف زجاجي أو ليف بصري. هذا ويكون الطرف الآخر بشكل رأس حاد يساعد على جعل المجس أقرب ما يمكن إلى السطح لالتقاط موجات التلاشي. يطلى كامل المجس بمعدن، باستثناء نهاية الرأس (الفتحة). وسيحدد حجم الفتحة أساساً استبانة الـــ NSOM. ويتراوح حجم الفتحة النموذجي بين بضع مئات من النانومترات نزولاً إلى حوالى nm

50. وإن استبانة الـــ NSOM ليست مرتفعة كاستبانة STM أو حتى AFM. على غرار STM، يحمل أنبوب الكهروضغطية المجس البصري ويمسح على طول السطح. وسيتخذ الخرج من الكاشف الضوئي كبيانات للصورة. وترتبط صورة الـــ NSOM مع الخصائص البصرية للسطح (أي السطح الذي نراه بأعيننا). إن هذا يجعل الأمر مختلفاً عن STM أو AFM، ويمكن NSOM الكشف عن السطوح العازلة والموصلة.

هناك المزيد والمزيد من NSOMs تستخدم الأسلوب العكسي في التصميم. ويخدم رأس الليف كمصدر للضوء (الشكل 20.3). عندما يتم وضع المصدر قريباً جداً من السطح، فإن موجات التلاشي هي التي سوف تتفاعل موقعياً مع السطح. وبعد ذلك يتم انتقاء الإشارة من قبل نظام بصري عادي (مثل المجهر البصري) ويقاس في نهاية المطاف إما بواسطة PMT وإما بواسطة CCD لتشكيل الصورة.

إن حجم الفتحة هو العامل الأوحد الذي يحدد الاستبانة في نهاية المطاف. ومع ذلك، لا يمكننا تقليص حجم الفتحة إلى ما لا نهاية، لأن شدة الضوء المار من خلال الفتحة (الحصيلة) (Throughput) ستنخفض بشكل كبير. وكذلك، من الأهمية بمكان عمل رأس ذي جودة عالية لإزالة عوامل أخرى (مثل العيوب والشوائب) التي يمكن أن تقلل من الحصيلة الضوئية. يمكن تشكيل الرأس إما عن طريق التنميش الكيميائي أو عن طريق السحب الميكانيكي. في السحب الميكانيكي (Mechanical pulling)، يتم استخدام حزمة ليزر لتليين الجزء الأوسط من الليف ومن ثم يتم سحب طرفيه بعيداً حتى يحدث الانفصال. وتكون النهاية المشقوقة (Cleaved end) مسطحة بعض الشيء، في هذه الطريقة، وتكون الفتحة محددة جيداً. هذا وتتوفر أدوات سحب مصممة خصيصاً لهذه السيرورة تجارياً. إن استنساخ الرأس بواسطة السحب الميكانيكي ليس بمثل جودة التنميش الكيميائي (Mechanical etching). فبالإمكان تنميش الألياف الزجاجية كيميائياً مع فلوريد الهيدروجين (HF) مع طبقة تولوين (Toluene Layer) في الأعلى. وإذا غطس الليف في محلول، سيتشكل الرأس عند السطح البيني HF/تولوين. اعتماداً على تركيز المحلول، فإن إجمالي السيرورة يستغرق من حوالى 30 دقيقة إلى ساعة.

بعد تشكيل الرأس، يجب طلي كامل الليف بمعدن ما عدا النهاية المتطرفة. ويكون التبخير الحراري في فراغ يتراوح بين 10^{-6} Torr إلى 10^{-7} Torr جيد بما يكفي لهذه

السيرورة. يجب ترسيب الطلاء في الرأس بزاوية بحيث تكون الفتحة في ظل التدفق. ويتم برم الليف بشكل مستمر بحيث يتم الترسيب حتى على السطح الأسطواني. وبات شائعاً استخدام الذهب أو الألمنيوم لطلاء الرأس. كما يتوجب أن يكون الطلاء أكثر سماكة من عمق الاختراق، حوالى بضع مئات من النانومترات. ومع أنه ليس شائعاً مثل نواتىء AFM، إلا أن رؤوس الـــ NSOM متاحة تجارياً.

من ناحية أخرى يتوجب أن يبقى رأس NSOM على مسافة تتراوح بين nm 10 إلى 50 nm (عادة، عامل من صنف حجم الفتحة) من العيّنة، وعلى مسافة أقل من حجم الفتحة وحد الاستبانة. علاوة على ذلك، يمكن توقع اختلاف الخصائص البصرية الموقعية ضمن طائفة واسعة نسبياً من مسح NSOM. فإذا لم يتم تثبيت المسافة بين العيّنة والرأس بشكل صحيح، فمن الصعب ضمان إشارة تعكس الخصائص البصرية للسطح. لهذه الأسباب، تحتاج NSOMs إلى قياس مستقل ولكنه متزامن لبعد الرأس عن العيّنة. وتشكل هذه الأمور صعوبة كبيرة أخرى في مضمار تطوير NSOM لكي يصبح أداة مفيدة. ويمكن استخدام النفقية بين الرأس والعيّنة في البداية، ولكن تقتصر هذه الطريقة فقط على العينات الموصلة. الأسلوب الأكثر شيوعاً في الوقت الحاضر هو استخدام حلقة التغذية المرتدة لقوة قص السيطرة على المسافة بين الرأس والعيّنة وابقائها ثابتة.[17] فعلياً هذا هو AFM، وذلك باستخدام مجس NSOM كـــ "ناتئ" (Cantilever). ويمكن استخدام حزمة ليزر و PSD، ولكن الأكثر شيوعاً الآن هو استخدام الشوكة الرنانة، كما ناقشنا في قسم AFM. يتم تركيب الرأس الضوئي على الشوكة الرنانة. ويستخدم أنبوب كهروضغطي "مترجرج" لإثارة الشوكة الرنانة (Tuning fork) بحيث يتذبذب الرأس موازياً لسطح العيّنة عند تردد رنين الشوكة. يعتمد كل من اتساع التذبذب وطوره على قوة القص بين الرأس والعيّنة، التي تعتمد بدورها على بعد الرأس عن العيّنة. يقاس اتساع التذبذب أو طوره ويحافظ عليه عند المستوى المرجعي عن طريق ضبط التحكم-z في حلقة التغذية المرتدة. وبهذه الطريقة، يتم الاحتفاظ بمسافة ثابتة بين الرأس والعيّنة.

6.3. موجز Summary

- تتكون مجاهر المِجَس الماسح (بمعظمها) من ثلاثة أجزاء رئيسية هي : المُحَس، والماسح، وآلية التقريب الخشن.

- يصنع الماسح من مادة كهروضغطية، وهي مادة تتقلص أو تتمدد عندما يتم تطبيق مجال كهربائي عليها. ويمكن أن توفر حركة مع استبانة بدون الانغستروم، ولكن ليس على مسافة طويلة.

- تضع آلية التقريب الخشن جهاز التحسس قريباً من العيّنة (قبل المسح) بالنسبة إلى إشارة ممكن كشفها. ويبقى تصميمها أمراً بالغ الأهمية لأداء هذا الجهاز. لأنها تؤثر في متانة المجهر واستقراره، وفي نهاية المطاف استبانته.

- يمكن استخدام تقنيات تحسس مختلفة لتحسس خصائص السطح المحلية. في هذا الفصل، لقد قمنا بمراجعة ثلاثة تقنيات هي الأكثر شيوعاً. وهي STM (الخصائص الإلكترونية)، والـ AFM أو الـ SFM (قوة التفاعل)، والـ NSOM (الخصائص البصرية).

- يمكن استخدام مجاهر المسح أيضاً لتعديل الأسطح وبناء أجهزة أو بنى على المقياس الذري.

- يمكن لـ STM تصوير السطوح الموصلة فقط. ويمكن AFM وللـ NSOM تصوير كلٍّ السطوح العازلة والموصلة، ولكنهما أكثر صعوبة لتحقيق استبانة ذرية.

مسائل Questions

1. تم بناء ماسح STM مع أنبوب كهروضغطي PZT-8 الذي يبلغ طوله 0.25 in ويبلغ القطر الخارجي للأنبوب 0.25 in وتبلغ سماكة جداره 0.020 in. ما مقدار تقلص الانبوب إذا تم تطبيق فرق فولتية 100 V بين الإلكترودين الداخلي

والخارجي؟ في صورة ذرية من الـــ STM، للذرات تموج أنجستروم 0.2، ما التغير المطابق في الفولتية المطبقة على الأنبوب الكهروضغطي للحفاظ على ارتفاع ثابت؟

2. احسب طاقة فيرمي باستخدام نموذج الإلكترون الحر. قدر المسافة النموذجية يبين العيّنة والرأس عن طريق حساب الطول الموجي لإلكترون على مستوى فيرمي.

References المراجع

1. Gerd Binnig and Heinrich, in: *Reviews of Modern Physics*: vol. 59 (1987), p. 615.

2. D. P. E. Smith, G. Binnig, and C. F. Quate, in: *Applied Physics Letters*: vol. 49 (1986), p. 1166.

3. D. w. Pohl, W. Denk, and M. Lanz, in: *Applied Physics Letters*: vol. 44 (1984), p. 651.

4. A. M. Chang, H. D. Hallen, L. Harriott, H. F. Hess, H. L. Kao, J. Kwo, R. E. Miller, R. Wolfe, J. van der Ziel, and T. Y. Chang, *Applied Physics Letters:* vol. 61, (1992), p.1974.

5. John Kirtley, *IEEE Spectrum,* vol. 33 (1996), p. 40.

6. G. Binnig and D. P. E. Smith, in: *Review of Scientific Instruments*: vol. 57 (1986), p. 1688.

7. J. W. Lyding, S. Skala, J. S. Hubacek, R. Brockenbrough, and G. Gammie, in: *Review of Scientific Instruments*: vol. 59 (1988), p. 1897.

8. P. K. Hansma and J. Tersoff, in: *Journal of Applied Physics*: vol. 61, Rl (1987).

9. Ivar Giaever, in: *Physical Review Letters*: vol. 5 (1960), pp. 147-148.

10. R. M. Feenstra, Joseph A. Stroscio, J. Tersoff, and A. P. Fein, in: *Physical Review Letters:* vol. 58 (1987), p. 1192.

11. H. F. Hess, R. B. Robinson, R. C. Dynes, J. M. Valles, Jr., and J. V. Waszczak, in: *Physical Review Letters*: vol. 62 (1989), p. 214.

12. H. C. Manoharan, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, in: *Nature*: vol. 403 (2000), p. 512.

13. T. R. Albrecht, S. Akamine, T. E. Carver, and C. F. Quate, in: *Journal of Vacuum Science and Technology*: vol. AS (1990), p. 3386.

14. Gerhard Meyer and Nabil M. Amer, in: *Applied Physics Letters*: vol. 53 (1988), p. 1045.

15. E. H. Synge, in: *Philosophical Magazine*: vol. 6 (1928), p. 928.

16. The picture is obtained from <http://physics.nisLgov/Divisions/Div844/facilities/nsom/nsom.htm>.

17. E. Betzig, P. L. Finn, and J. S. Weiner, in: *Applied Physics Letters*: vol. 60 (1992), p. 2484.

II

المواد والبنى النانوية

Nanomaterials and Nanostructures

الفصل الرابع

هندسة الكربون على المقياس النانوي

The Geometry of Nanoscale Carbon

فنسنت كريسبي(*)

قسم الفيزياء والمواد معهد البحوث،

جامعة ولاية بنسلفانيا، كلية الولاية، بنسلفانيا.

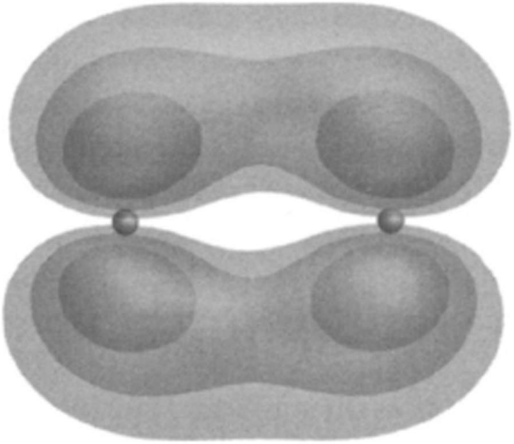
بما أن الفصول اللاحقة سوف تغطي الخصائص التركيبية، والإلكترونية، والانتقالية للبنى النانوية للكربون، سنتخذ هنا منحىً آخر مختلفاً، ونركز على نظرية بنيتها وهندستها. إن هندسة الترابط التساهمي للكربون الجرافيتي (المحددة جيداً) تؤدي إلى مجموعة بسيطة من القواعد التي تربط الشكل الإجمالي لبنية الكربون النانوية مع أنواع من حلقات الكربون داخلها.

1.4 الترابط **Bonding**

يعد الكربون عنصر غير عادي. ففي ذرة الكربون المعزولة يتم ملء الحالتين 1*s* و 2*s* وإلكترونين في الحالة 2*p* لتكوين تشكّل ($1s^2 2s^2 2p^2$). بما أن الكربون هو أحد عناصر الصف الأول في الجدول الدوري، فتكون الذرة صغيرة جداً، ويكون كمون كولومب (Coulomb potential) الذي تخضع له إلكترونات التكافؤ، في المقابل، عالياً (تذكر أن طاقة كمون كولومب تتغير مع 1/r). عندما تتجمع ذرات الكربون في بنية أكبر، تؤثر الطاقات الكامنة في الذرات المجاورة على المدارات الذرية 2*s* و 2*p* وتكوِّن إما مدارات جزيئية

(*) Vincent Crespi, Department of Physics and Material Research Institute, Pennsylvania State University, State College, PA.

ترابطية (Bonding)، أولاً ترابطية (Nonbonding)، أو حتى مضادة للترابط (Antibonding) تنتج من دمج خطي (أي حاصل جمع أو طرح) للحالتين $2s$ و $2p$. ويحدث الترابط عندما تحتل كثافة الشحنة للدالة الموجية (Wavefunction) الإلكترونية مناطق مواتية، حيث تتداخل كمونات التجاذب الذري (Attractive atomic potentials) للذرات المجاورة. وعادة، تُراكم مدارات الترابط بين الذرات المجاورة لشحنة الإلكترون في الحيز الذي يقع مباشرة بين الذرات، ويكون تراكم كمون التجاذبات الذرية المتداخلة في هذا الحيز الأكثر شدة. تسمى هذه الروابط بحالات σ (σ states). مع ذلك، فبالنسبة إلى الكربون، يدل ضمنا حادث الثوابت الأساسية (مثل كتلة الإلكترون، وثابت بلانك، وشحنة الإلكترون) أن ذرتين متجاورتين يمكن أيضاً أن تترابطا بقوة من خلال تراكم الشحنة في المناطق فوق وتحت خط التقاطع بين الذرات، أو ما يسمى حالات π (الشكل 1.4). وحيث إن الكربون يمكنه أن يترابط "جانبياً" أيضاً باستخدام حالات p التي تتجه عمودياً على الخط الذي يربط بين الذرات المتجاورة، والذي يمكنه أن يشكل لاتناح (Anisotropy) عالٍ جداً وبنىً مستقرةٍ من طبقات ثنائية الأبعاد.



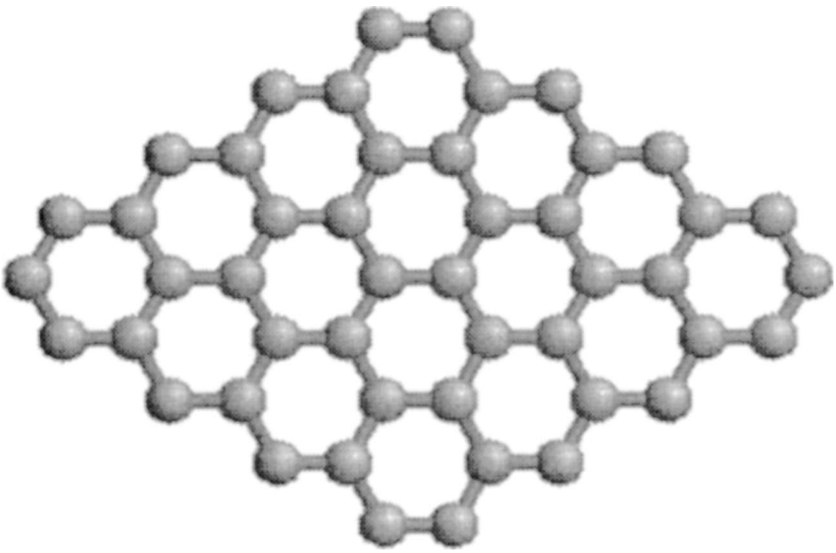
الشكل 1.4 كثافة الشحنة لكربون ديمر(*) (Dimer) في حالة π.

تحت ظروف عادية من حرارة وضغط يعد الجرافيت حالة لعنصر الكربون يكون فيها بأوطأ طاقة. ويتكون الجرافيت من طبقات فردية من مادة الجرافين (Graphene) يتألف كل منها من حلقات كربون سداسية مترابطة داخلياً، ومع بعضها بإحكام، إلا أنها مكدسة بشكل غير محكم (Loosely) في مادة ثلاثية الأبعاد.

(*) ديمر: مركب مكوّن من ذرتين متصلتين ببعضهما البعض برابطة هيدروجينية مثل Ť-T (ثايمين – ثايمين دايمر) (المترجم).

ضمن كل طبقة جرافين واحدة (الشكل 2.4)، موجهة ضمن المستوي x و y، ترتبط كل ذرة من ذرات الكربون فيها بإحكام مع ثلاث ذرات مجاورة ضمن نفس المستوي، وترتبط هذه المستويات بعدئذٍ ترابطاً ضعيفاً مع بعضها البعض. ولفهم الترابط sp^2 في المستوي (In-plane) بشكل أفضل يتوجب أولاً اعتبار الجرافين، كطبقة واحدة من الجرافيت. وتترابط المدارات $2s$، $2p_x$ و $2p_y$ فيها أو يعاد اتحادها لتشكيل ثلاثة تراكبات (Superpositions) خطية جديدة (من هنا جاءت التسمية sp^2). وتشكل هذه التراكبات الثلاثة الخطية والجديدة ثلاثة فصوص (Lobes) من شحنة تمتد إلى الخارج من ذرة الكربون في زوايا 120^o مع بعضها البعض، جميعها ضمن المستوى x و y. تشكل هذه الفصوص بعدئذٍ روابط σ مع ثلاث ذرات كربون مجاورة. ويتداخل المدار المتبقي $2p_z$، الموجهة عمودياً على مستوى روابط sp^2، مع المدارات $2p_z$ في الذرات المجاورة لتشكيل حالة ترابط شبيهة بصفيحة (Sheet) ممتدة تغطي السطوح العلوية والسفلية لصفيحة الجرافين. وتتداخل (Overlap) مدارات $2p_z$ للذرات المجاورة بفعالية أكثر إذا كانت موجهة في الاتجاه نفسه، لذلك، يكون للصفيحة طاقتها الدنيا عندما تكون مسطّحة تماماً.

بما أن تداخل الكمونات الذرية هي الأقوى على طول الخط الفاصل بين الذرات، فيكون للنطاقات الإلكترونية (Electronic Bands) الناشئة من الحالات σ طاقة أقل من تلك الناجمة عن الحالات π.



الشكل 2.4.الجرافين.

في الواقع، تغطي الحالات π، بالإضافة إلى نظرائها مضادات الترابط (Antibonding) π^*، طاقة فيرمي على امتدادها. (حالات مضادات الترابط π^* هي توليفات ذات طاقة عالية لنفس المدارات $2p_z$، وتكون غير مأهولة في صفيحة الجرافين النقية). التفاعلات بين الطبقات ضعيفة جداً، وهي ناشئة من مزيج بين تفاعلات فان دير وولز وعدم تمركز الإلكترونات في الاتجاه $\hat{z}$. الأبعاد الخفية لتداخل الإلكترون في الاتجاه $\hat{z}$ والأنماط الحقيقية للتراص الدقيق للجرافيت لن تكون مشمولة هنا.

تؤدي الكمونات الذرية القوية والترابط التساهمي عادة إلى إيجاد فجوة نطاق (Bandgap) كبيرة، ومع أن الكمونات القوية تؤدي إلى مستويات طاقة ذرية مفصولة جيداً وإلى فصل كبير بين نطاقات الإلكترونات، إلا أن الطبيعة تتآمر مرة أخرى لجعل الكربون في بنية الجرافين شيئاً خاصاً: تفضل ذرات sp^2 المترابطة ثلاث طيات إحداثيات (Three-Fold Coordination)، بحيث تتجمع بشكل طبيعي في أوراق سداسية مع ذرتين في كل وحدة خلية. ويمكن للكمون الذي ينشأ عن هذه البنية أن لايميز بين الحالتين π و π^* عند مستوى فيرمي، حتى تبقى على قدم المساواة في مجال الطاقة، وهذين النطاقين المتشكلين من المدارات $2p_z$ يتصلان فعلاً ببعضهما البعض عند E_{fermi}. وبما أن النظام لا يمكنه تخفيض طاقته من خلال إنشاء فجوة نطاق، فإنه يفعل الشيء التالي الأفضل، وبدلاً من تمييل (Necks down) نطاقات الإلكترونات المأهولة ذات الطاقة الأعلى للأسفل (الحالات π) لعدد أصغر ممكن من الحالات، مجموعة من نقاط إفرادية معزولة، عند طاقة فيرمي. بالإضافة إلى ذلك، فإن ذرات الكربون تتقارب معاً لزيادة التداخل بين الذرات (Interatomic overlap). هذا التداخل ينتشر خارج نطاقات الـ π والـ π^* على مدى واسع من الطاقة، ويدفع بالتالي الحالات π المأهولة إلى أدنى طاقة ممكنة. كأثر جانبي، فتصبح سرعة الإلكترونات عند طاقة فيرمي كبيرة نوعاً ما. وصفيحة الجرافين تحيا على الخط الحدودي بين السلوك المعدني والسلوك نصف الموصل: فهو معدن مع سطح فيرمي متلاشي (Vanishing Fermi surface) ونصف موصل مع فجوة نطاق متلاشية. سوف يصف الفصل السادس هذه البنية الإلكترونية مع مزيد من التفاصيل.

يمكن أيضاً للذرات المجاورة لذرة الكربون إلى يمينها أويسارها في الصف الأول من الجدول الدوري (البورون والنيتروجين) أن يكونا روابط π قوية. ولكن، الكربون فقط يحتل المركز المحبذ بسبب امتلاكه لأربعة إلكترونات تكافؤ، ويلزمه بالضبط أربعة روابط

(Bonds) لجعل الطبقة مغلقة؛ لذلك، فإن الكربون هو المركب المستقر الوحيد كبنية ثنائية الأبعاد لها روابط تساهمية ممتدة. والنيتروجين، على عكس الكربون، لا يتطلب سوى ثلاثة روابط، لتشكيل ترابط ثلاثي (Triplebonded) لجزيء N_2 على درجة عالية من الاستقرار وذلك مقارنةً ببنية الصفيحة الممتدة. وعلى العكس، يفتقد البورون للإلكترون الرابع لكي يجعل صفيحة sp^2 مستقرة برابطة–π ، لا بل إنها تشكل بنى معقدة مع ترابط متعدد ممركز.

2.4 الأبعادية Dimensionality

ما الذي نعنيه بالضبط بأن صفيحة الجرافين ثنائية الأبعاد؟ هي مثل أي شيء آخر، مجرد جسم ثلاثي الأبعاد، مع حدّ لا – صفري في الاتجاهات x، y و z. إن الثنائية البعدية الفعالة للجرافين هي في الحقيقة مسألة ميكانيكا كموم وطاقات. وبالنسبة إلى الاتجاهات ضمن المستوى sp^2، تمتد البنية لمسافات طويلة؛ لذا يمكن تشكيل حالات كمومية للإلكترونات مع أطوال موجية مختلفة، لكنها في غاية الدقة (Finely-Grained Wavelengths). كما وفي التباعد (Spaced) عن بعضها البعض. من السهل الضغط في عقدة (Node) واحدة إضافية في الدالة الموجية wavefunction عند توافر هكذا حيز كبير. ولكن، عمودياً على مستوى، صفيحة الجرافين وهي رقيقة جداً، حوالى 0.3 nm تضاف عقدة أخرى إلى الدالة الموجية في هذا الاتجاه (وهو ما يعني أساساً، تكوين إثارة (Excitation) للمستوى الذري $3p$) يتطلب وضع تقوس (Curvature) عال جداً للدالة الموجية، وبالتالي ينطوي ذلك على طاقة كبيرة جداً، أبعد بكثير من الطاقات الحرارية المتاحة.

إن قدرة الكربون على تشكيل البنى ثنائية الأبعاد ذات الدرجة العالية من الاستقرار والفعالية هو أمر أساسي لتطبيقاتها الموعودة والكبيرة في علم النانو والتقانة. لماذا؟ لأننا نعيش في عالم ثلاثي الأبعاد، لذا يمكننا تشويه صفيحة الجرافين ثنائية الأبعاد هذه في البعد الثالث بغية تكوين عائلة غنية جداً من البنى. إن تكلفة الطاقة لتنفيذ هذه التشوهات صغيرة نسبياً : الجرافيت هو طبقة ذرية، لذا يمكن ليها من دون تغيير في أطوال الروابط في المستوى بشكل كبير. بما أن اتجاه اللّي عمودي على اتجاه الروابط في المستوى، فإن الطاقة اللازمة لإنشاء تشويه اللّي هي تربيع مقدار التشويه، وبدلاً من خطيته[أ] .

[أ] لهذا يعود السبب في امتلاك الفونون السمعي (acoustic phonon) إلى الجرافيت الذي يستقطب باتجاه $\hat{z}$ تشتت رباعي في المتجه الموجي الواطي.

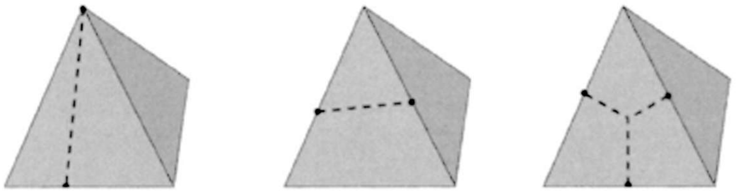
كيف يمكننا استغلال البعد الثالث لكي يتم ليّ وتشويه صفيحة الجرافين ثنائية الأبعاد للحصول على بنى مثيرة للاهتمام؟ أولاً، لكي تكون مستقرة، لا بد من التخلص من أي روابط متدلية (Dangling Bonds) على حوافّ هكذا صفيحة مشوهة. وهنالك طريقتان للقيام بذلك : إما بإزالة (Cap off) الروابط المتدلية بواسطة مجموعات كيميائية مثل ذرات الهيدروجين أو بلَّف بنية الكربون حول نفسها بحيث تشكل صفيحة مغلقة بدون حواف. في الحالة الأولى، يتم الحصول على بنية مفتوحة، وفي الثانية، بنية مغلقة. وسوف نبدأ بمناقشة البنى المغلقة، والمعروفة باسم الفوليرينات (Fullerenes)، لأن القواعد الهندسية التي تحكم هذه الحالة يمكن تمديدها بسهولة لتشمل كذلك البنى المفتوحة.

3.4 الطوبولوجيا Topology

إن المتطلب الأساس في بنية مغلقة شبيهة بالجرافين هو أن لكل ذرة كربون ثلاثة روابط مع الذرات المجاورة، وبأن البنية بأكملها تعود لتطوى على نفسها من دون أي روابط متدلية. إن هذه الشروط تمثل مسائل طوبولوجية، مما يعني "ترابطية" شبكة من الأواصر الداخلية. تضع الطوبولوجيا القيود التي يجب تحقيقها عندما ترتبط الذرات بترابط sp^2– معاً بسهولة تامة في بنية مغلقة. وعند تحليل الطوبولوجيا، يمكننا أن نتخيل أن شبكة الروابط مشوهة بشكل نهائي، طالما أننا لم نكسر أيّاً من هذه الروابط. وللحظة علينا نسيان ما قد يُعرف عن زوايا الروابط ومسافات الروابط؛ فإن هاجس الطبولوجيا نابع فقط عن وجود أو عدم وجود ترابط بين الذرات.

إن التفكير في أي بنية كربون مغلقة بترابط – sp^2 كالمتعدد الأوجه (Polyhedron)، حيث كل ذرة كربون هي قمة Vertex، وكل رابطة هي حافة Edge، وكل حلقة مغلقة من ذرات تشكل وجه. ويفرض الشرط أن يعود هذا الشكل متعدد الأوجه ويقفل على نفسه، علاقة رياضية عامة (Universal) بين عدد الأوجه، وعدد الحواف وعدد القمم. وللعثور على هذه العلاقة، يمكننا أن نبدأ مع أبسط متعدد أوجه مغلق يمكن إيجاده وهو: الرباعي الأوجه (Tetrahedron)، وبالتالي تمديد البنية تباعاً بإضافة ذرات جديدة. تذكر أننا مهتمون بالطوبولوجيا فقط في الوقت الراهن: ذرات الكربون لا تشكل شكلاً رباعي الأوجه، لأن تشوهات زاويا الترابط كبيرة جداً. مع ذلك، فإن رباعي الأوجه هو نقطة الانطلاق الطبيعية للبناء الرياضي لمتعددات أوجه كربونية أكبر وأكثر قبولاً كيميائياً. لرباعي الأوجه أربعة أوجه ($F = 4$)، وأربع قمم ($V = 4$)، وست حواف ($E =$

6). لاحظ أن $F + V = E + 2$. وبإمكاننا تمديد رباعي الأوجه لتشكيل متعددات أوجه أكثر تعقيداً في أي من الطرق الثلاث الواردة أدناه.



الشكل3.4 قاعدة يولر (Euler's Rule) في رباعي الأوجه.

بإضافة الرابطة التي تربط قمة بحافة (الجانب الأيسر من الشكل 3.4) تتكون قمة جديدة، ووجه جديد، وحافتان جديدتان. وبدلاً من ذلك، ولدى إضافة الخط السميك الرابط بين حافتي (الوسط) تتكون قمتان إضافيتان $V \rightarrow V + 2$، ووجه إضافي واحد $F \rightarrow F + 1$، وثلاث حواف إضافية $E \rightarrow E + 3$.

وأخيراً، بإضافة قمة جديدة في منتصف الوجه وتوصيلها بـــ n حواف وبـــ m قمم (الجانب الأيمن) تتكون $n + 1$ قمم جديدة، و$n + m - 1$ أوجه جديدة، و $2n + m$ حواف جديدة. ومن خلال إجراء متعاقب لهذه العمليات يمكننا أن نبني أي متعدد أوجه، بدءاً من رباعي الأوجه. ولكن كيف يمكن أن نقنع أنفسنا بأنه يمكننا أن نعمل أي متعدد أوجه بهذه الطريقة؟ بالضبط فكر بالعكس : إبدأ من الشكل متعدد الأوجه الذي تريد الوصول إليه، وتباعاً أزل القمم والروابط، وفي نهاية الأمر لن يتبقى سوى أربع قمم، والبنية عند هذه النقطة يجب أن تكون لرباعي الأوجه[ب].

لاحظ حقيقة مثيرة جداً للاهتمام : كل عملية من العمليات التالية:

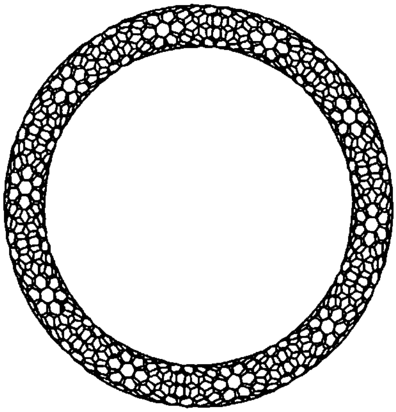
اليمين	الوسط	اليسار
$V \rightarrow V + n + 2$	$V \rightarrow V + 2$	$V \rightarrow V + 1$
$F \rightarrow F + n + m - 1$	$F \rightarrow F + 1$	$F \rightarrow F + 1$
$E \rightarrow E + 2n + m$	$E \rightarrow E + 3$	$E \rightarrow E + 2$

تُحافظ على صحة العلاقة $F + V = E + 2$ التي كتبناها في البداية لرباعي الأوجه.

[ب] العمليات التي تربط رابطة جديدة لدوامة (Vortex) لا صلة لها ببنى ترابط– sp^2، لأنها تنتج ذرات مع أكثر من ثلاث مجاورة. مع ذلك، هي ضرورية لعمل شكل متعدد أوجه اعتباطي، وإدراجها هنا لا يغير أيّاً من القواعد المشتقة أدناه.

وفي الواقع، فقدنا أيضاً عملية دقيقة أخرى : يمكننا بواسطتها أن نشوه متعدد الأوجه كبيراً من خلال لِيةٍّ على نفسه وبدمج وجهين معاً، إذ سيكون للاثنين اللذين لديهما نفس عدد الجوانب، العدد s، ونعطية شكل دونات (Donut-like) مع ثقب في الوسط. هذه العملية تلغي وجهين $F \to F - 2$، وs حواف $E \to E - s$، و s قمم $V \to V - s$. وللإبقاء على العلاقة $F + V = E + 2$، يجب علينا طرح 2 من الجانب الأيمن في كل مرة من عدد المرات G التي ننفذ فيها هذه العملية: $F + V = E + 2 - 2G$. تسمى G جنس (Genus) متعدد الأوجه، أو عدد ثقوب أشكال "الدونات" التي يتضمنها.

حسناً، إلى هنا يكفي، طوبولوجيا مجردة. ودعونا نعرض لكيمياء الترابط. هل يمكننا أن نعمل متعدد أوجه مغلقاً، بدون روابط متدلية (Dangling Bonds)، من ذرات الكربون المترابطة – sp^2 ؟ لذرات الكربون المترابطة – sp^2 نحتاج إلى قاعدة جديدة : هي أنه لكل قمة ثلاث حواف منبثقة عنها، وإن كل حافة من هذه الحواف متشاركة بين قمتين: $3V = 2E$. تتطلب هذه القاعدة وعلى الفور أن يكون V مزدوجاً: لا يوجد فوليرينات كربونية مغلقة مع عدد فردي من الذرات. الآن يتم عمل الجرافين من حلقات سداسية، لذلك دعونا نحاول فرض شرط آخر هو أن: كل حلقة من ذرات الكربون يجب أن يكون لها ست حواف. سيكون لمتعدد الأوجه بأوجه سداسية و 6 حواف لكل وجه، وإن كل حافة تتشارك بوجهين : $2E = 6F$. فإذا أدخلنا هذين المطلبين ($E = 3/2V, F = 1/3\,E = 1/2\,V$) في قاعدتنا: $F + V = E + 2 - 2G$، نحصل على $G = 1$. وإن بنيتنا للكربون مع رابطة شبيهة بالجرافين، وتركيب سداسي الأوجه، وله ثقب، يشبه الدونات! وهذه هي ليست سوى صورة نظرية مثالية لأنابيب نانوية (الشكل 4.4).



الشكل 4.4 حلقة.

سيفكر المُنظِّر لأول وهلة بأن الأنابيب النانوية مستقيمة تماماً، وتلتف حول نفسها عند اللانهاية. هذه المثالية لطيفة، ولكن في حياتنا اليومية، بطبيعة الحال، لا يوجد أنابيب نانوية ذات طول لا نهائي (كما أنه ليس من المرجح أن تعود وتلتف على نفسها بسلاسة)، إذاً كيف تنتهي هذه الأنابيب النانوية من دون تكوين روابط متدلية (Dangling Bonds)؟ إن إحدى هذه الطرق تنجز بتغطية النهايات بجسيمات معدنية أو بذرات هيدروجينية، وسنتطرق إلى ذلك عندما نناقش البنى المفتوحة. ولكننا والآن، نريد أن نعرف كيف يمكن تخليق بنية مغلقة لمتعددي الأوجه، مع ترابط– ps^2 ثلاثي الطيات، ولكن بدون وجود ثقوب ($G = 0$)؟.

لا بد لهذه البنية أن تحتوي بشكل شامل على عدد أقل من الحوافّ لكلّ وجه مما هو الحال في نقطة انطلاقنا المتمثلة بالتركيب سداسي الأوجه النقي. ويمكننا تخفيض عدد الحواف لكل وجه باستخدام مضلع طول ضلعه (z-gons) حيث $z < 6$ (على سبيل المثال، خماسيات الأوجه (Pentagons) أو المربعات Squares). فما هو عدد (z.gones) التي يجب إضافتها للحصول على الشكل متعدد الأوجه المغلق مع $G = 0$؟ إن للبنية المغلقة المكونة من N سداسي وجوه وM (Z.gones)، لها $N + M$ وجه، و $\dfrac{6N + zM}{2}$ حافة، و $\dfrac{6N + zM}{3}$ محور (Vertices). وبالتعويض في: $F + V = E + 2 - 2G$، نحصل على الجواب البسيط جداً : $(6 - z)M = 12(1 - G)$. ويكون العدد N لسداسيات الأوجه غير ذي صلة، ولكن لـــ $G = 0$ للنضوب الكامل بدون سداسيات الأوجه البحت يجب أن يكون 12. وإن اثني عشر خماسي أوجه يكفي ($M = 12$، $z = 5$)، كما هو الحال مع 6 مربعات. ويحني التقوس من الــ (Z.gones) هذه صفيحة sp^2 وتحولها إلى سطح مغلق.

والآن، ما عدد (z-gons) الذي تختاره الطبيعة، وكيف يتم ترتيب هذه الــمضلعات بين سداسيات الأضلاع؟ إن التشوهات في زوايا الروابط حول المربع المدمج في شبكة سداسية تكون مرتين أكبر مقارنةً بالتشوهات المحيطة بخماسي الأضلاع. وكأي انحراف عن التوازن، تكون تكلفة الطاقة تقريباً تربيعية التشويه (Quadratic in the Distortion). مقارنةً باثنين من خماسيي الأضلاع، سيفرض المربع عندئذٍ تكلفة أكبر أربع مرات على امتداد نصف عديد الذرات تقريباً. لذا تختار الطبيعة خماسي الأضلاع. وتحدد حجج مماثلة ما إذا كانت الخماسيات تتحد أو تنفصل عن طريق تدخل السداسيات. إن الذرتين المتشاركتين بزوج من الخماسيات المتحدة لها تقريباً ضعف التشوه الموقعي في زاوية

الترابط مقارنةً بالذرات في الخماسيات المنفصلة. وتحتوي الخماسيات المتحدة على ذرتين أقل من زوج من ذرات خماسيين منفصلين، ولكن عليها دفع تكلفة أربعة أضعاف للذرتين المشتركتين. ولذلك تفضل الطبيعة خماسيات منفصلة. وتفضل التشوهات طويلة الأمد توزيعاً متجانساً للاثني عشر خماسي[ج].

لذلك، فإنه يمكن لأنبوب نانوي من الكربون أن يقتنص إلى بنية متعددة الأوجه من خلال دمج ستة خماسيات في شكل قلنسوة نصف كروية عند نهاية كل أنبوب. ويمكننا أيضاً نزع جوف الأنبوب، لأنه يحتوي فقط على السداسيات، وتوصيل القلنسوتين النهائيتين في قفص مغلق تقريباً كروي، كالجزيء C_{60}، الذي سنعود إليه في وقت لاحق.

4.4 التقوس Curvature

توضح الأنابيب التي بنيناها أعلاه، المكونة من تجويف مستقيم مكوّن كلياً من سداسيات الأضلع، بالإضافة إلى قلنسوتين يتكون كل منها من ستة خماسيات ممزوجة في مصفوفة سداسية، وبشكل واضح النوعين المتميزين رياضياً للتقوس واللذين يمكن فرضهما على صفيحة الجرافين. يحتوى التجويف الأسطواني للأنبوب على متوسط التقوس. وهذا النوع من التقوس هو الذي يمكن أن يفرض على صفيحة أو ورقة بدون تجاعيد أو شقوق. يتصرف كلٌّ من الخماسيات تعمل كمصدر أشبه بنقطة في التقوس الجاوسي. ويفهم التقوس الجاوسي بسهولة أكثر كتقوس كرة، أي نوع التشويه الذي من شأنه أن يجعد أو يمزق صفيحة مسطحة. إن كلا النوعين من التقوس يفرضان تكلفة بالطاقة، لأنها تضعف التراكب (Overlap) بين المدارات p_z للذرات المجاورة[د].

5.4 الطاقويات Energetics

الآن وبعد أن غطينا المتطلبات الهندسية المجردة لبنية الترابط–sp^2 المغلقة، دعونا نعتبر الطاقات النسبية للبنى المختلفة وذلك للتبصر في لماذا، وكيف تشكلت. وسندرس

[ج] هذه التشوهات في الروابط هي تناظر (تماثل) متقطع نتيجة تواصل المرونة حيث إن للسطح الكروي الحد الأدنى من طاقة التقوس.

[د] إذا حددنا نصف قطر التقوس على طول المحورين الأساسيين المارين عبر نقطة معينة على سطح، يكون متوسط التقوس عند هذه النقطة هو المتوسط الحسابي لمقلوب نصفي قطر التقوس ، في حين أن التقوس الجاوسي (Gausian) هو المتوسط الهندسي لمقلوب نصفي قطري التقوس هذين. وبما أن نصف قطر تقوس أسطوانة هو لانهائي على طول الاتجاه المحوري، لذا يكون التقوس الجاوسي لأسطوانة صفراً، في حين أن متوسط التقوس هو نهائي.

على وجه الخصوص، لماذا تشكلت بنى الترابط sp^2 المغلقة. وفي وقت لاحق، عند مناقشة الحركية، سوف ننظر في التمييز بين بنى تشبه الكرة مثل الـــ C_{60} والبنى الأسطوانية الطويلة والرقيقة مثل الأنابيب النانوية الكربونية.

وفي فصول لاحقة سنقدم وصفاً أكثر تفصيلاً لتركيب الفوليرين (Fullerene)، وهنا لابد أن نعرف أن مجموعات الكربون تُنتج في بيئة منخفضة الكثافة وذات درجة حرارة عالية. يوفر مصدر الكربون عموماً ذرات كربون إفرادية أو ديمرات (Dimers) تمدد البنية النامية، وغالباً وسط غاز صاد (Buffer) وغير متفاعل يساعد على تسريع التوازن الحراري. تنمو الأنابيب في كثير من الأحيان حين تكون مرتبطة بسطح، مثل الجسيم المعدني الصغير، في حين أن الفوليرينات الكروية الشكل والأصغر تنمو تماماً في الطور الغازي.

اذا أردنا استخدام الطاقات النسبية لبنى مختلفة لتسليط الضوء على أي منها أكثر تفضيلاً خلال التركيب، فسوف نقتصر على وضعيات يكون فيها النظام قريباً من التوازن الحراري. وهنا فقط يكون للنظام الوقت الكافي لاستكشاف كامل نطاق البنى الممكن الوصول إليها؛ يتم بعدئذٍ انتقاء البنية ذات الطاقة الأدنى عندما يبرد النظام.

كما هو الحال دائماً في الديناميكا الحرارية، علينا أن نكون حذرين حيال أي درجة من درجات الحرية في النظام سريعة بما فيه الكفاية لتصبح متوازنة، وأي منها تباطأت بما فيه الكفاية (عادة عن طريق حواجز تفعيل كبيرة أو فضاءات مرحلية واسعة للاستكشاف) لمنع النظام من الوصول إلى جميع التشكيلات المحتملة على الجداول الزمنية التجريبية. تنمو الفوليرينات عادة بسرعة كبيرة في بيئة عابرة (Transient) للغاية. لذلك، إذا كنا نريد إبقاء الأمور بسيطة والنظر جميع درجات الحرية أن تكون حرارية (Thermalized)، فنحن محددون في النظر في مجموعات صغيرة فقط من الذرات التي لديها أقل فضاء تشكيلياً لاستكشافه.

إن أصغر المجموعات العنقودية (Clusters) من ذرات الكربون (تلك التي تقل عن عشرين ذرة $N= 20$) لا تشكل ترابط sp^2 على الإطلاق. وبدلاً من ذلك، فإنها تشكل سلاسل خطية. في مثل هذه الحالة من الحجوم متناهية الصغر، حيث تكون الحواف مهمة جداً، فإن التناقص في نسبة حافة – إلى – داخل في بعد أحادي بنى لها شكل سلسلة (التي لها فقط حافتا ذرات في النهايتين المعترضتين) فوق بنى ثنائية الأبعاد تشبه الجرافين. مع ازدياد عدد الذرات في مجموعة عنقودية، تصبح السلاسل ذات البعد الأحادي في نهاية

المطاف طويلة، ما يكفي أن تكاليف إزالة ذرتي الحافة تفوق تكاليف الانحناء، بالتالي فإن السلاسل تتقفل في حلقات. مع ذلك، تجعل البنى ذات البعد الأحادي استخدام الكمون النووي القوي للكربون غير فعال، لأن للبنية الخطية تداخلاً أضعف بين الكمونات الذرية. في سلسلة الكربون ذات الترابط المزدوج، تكون طاقة الترابط للذرة الداخلية حوالى eV 6. طاقة الترابط في صفيحة مسطحة ثنائية الأبعاد sp^2 هي أكبر، حوالى 7.5 eV لكلّ ذرة. مع ازدياد عدد الذرات في مجموعة عنقودية، تبدأ طاقات الترابط لذرة داخلية في الهيمنة، وتصبح ذرتا الحافة والتقوس أقل أهمية، وينتقل النظام من سلاسل ذات البعد الأحادي مع ترابط sp إلى صفائح ثنائية الأبعاد مع ترابط sp^2 [هـ].

هل هذه الصفائح ذات الترابط sp^2 مفتوحة مثل وعاء أو مغلقة مثل كرة؟ عندما تُحنى صفيحة ذات ترابط sp^2 بعيداً عن هندسة مسطحة تماماً، تتناسب الطاقة لكل ذرة طردياً مع $1/R^2$، حيث R هو نصف قطر التقوس[و].

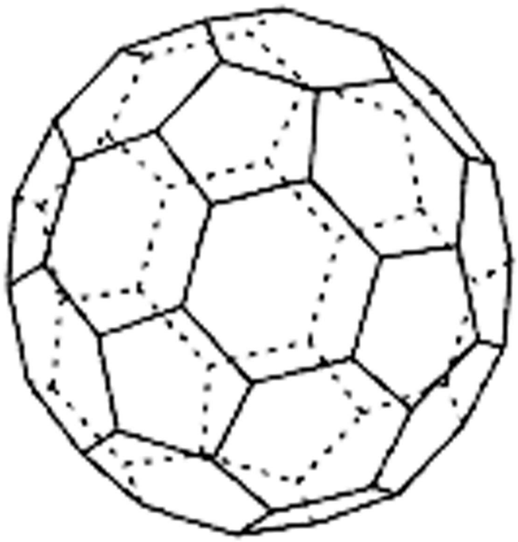
تتناسب خواص البعد الخطي لرقعة من الجرافين مكونة من N ذرات، (التي تحدد مقدار نصف قطر التقوس في بنية مغلقة) طردياً مع $\sqrt{N}$، وهكذا تتناسب طاقة الانحناء لكل ذرة طردياً مع $1/N$، وتبقى مجموعة طاقة الانحناء مستقلة عن عدد الذرات. ويزداد جزاء ضرر الطاقة (Energy penalty) لذرتي الحافة على امتداد محيط صفيحة الجرافين المفتوحة بزيادة $\sqrt{N}$. وفيما إذا كانت تكلفة الطاقة للانحناء في البنية المغلقة تقريباً ثابتة، فإن تكلفة الطاقة للروابط المتدلية في بنية مفتوحة تزداد بزيادة $\sqrt{N}$، وفي المجموعات العنقودية الكبيرة يكون للبنية المغلقة طاقة أقل.

كما وضحنا في الجزء المتعلق بالطوبولوجيا، فإن لكل بنية مغلقة ذات ترابط sp^2 اثني عشر خماسياً (Pentagons) وتكون البنى الأكثر ملاءمة هي تلك التي تفصل الاثني

(هـ) من الأفضل أن يفهم الانتقال من حلقات مغلقة ذات بعد أحادي إلى صفائح مغلقة ثنائية الأبعاد كطاقة روابط داخلية مواتية في بعدين يستحوذان على ازدياد طاقة التقوس التي تنشأ من انخفاض نصف قطر التقوس (من $R \sim N$ في بعد واحد إلى $R \sim \sqrt{N}$ في بعدين).

(و) لماذا $1/R^2$ وليس $1/R$؟ يكون التغير في التقوس المحث لطاقة الإلكترونات الكامنة حساس لإشارة R، وبالتالي يتناسب مع $1/R$ (وليس مع $1/R^2$). يدخل التقوس الحرف σ في حالات π ويدخل الحرف π في حالات σ. هذا التهجين حساس أيضاً لإشارة R، وبالتالي وهو أيضاً متناسب مع $1/R$. وبما أن الاضطراب في الطاقة الكامنة أمر غريب، لذا له عنصر مصفوفة نهائية بين أجزاء من دالة موجية إلكترونية مضطربة وغير مضطربة. لذا يؤدي العاملان الاثنان لـــ $1/R$ إلى تغيرٍ في الطاقة متناسباً مع $1/R^2$.

عشر خماسياً بالتساوي، وتتجنب قدر الإمكان وجود أي حواف لأي خماسيين مرتبطين مع بعضهما البعض (الشكل 5.4).



الشكل 5.4 C60.

بالإضافة إلى ذلك، وبما أن التوازن الحراري في بيئة عابرة لتوليف الفوليرين يمكن الحصول عليه في بنى صغيرة، فإن أفضل رهان يكون في القدرة على استغلال الديناميكا الحرارية لانتقاء البنية الأكثر استقراراً، التي يمكن الوصول إليها في اختيار أصغر بنية تحافظ على خماسيات معزولة عن بعضها البعض. وهذه البنية هي C_{60}. يوفر الأيزومر الأصغر التالي الذي له أيضاً خماسيات معزولة الفوليرين الثاني الأكثر شيوعاً، وهو C_{70}. يتكون C_{70} من قلنسوتين من C_{60} مع صف إضافي من سداسيات (Hexagons) بينهما. وعليه، فإن لمتعددات أوجه كربونية على نطاق أوسع، مثل الأنابيب النانوية، والمخاريط النانوية (Nanocones)، أو الفوليرينات العملاقة ذات الشكل البصلي، لم يعد للنظام الوقت اللازم لاستكشاف كافة التشكيلات الممكنة، بالتالي فإن أنواع البنى المنتجة يتم تحديدها بخليط من الطاقويات (Energetics) والحركيات (Kinetics).

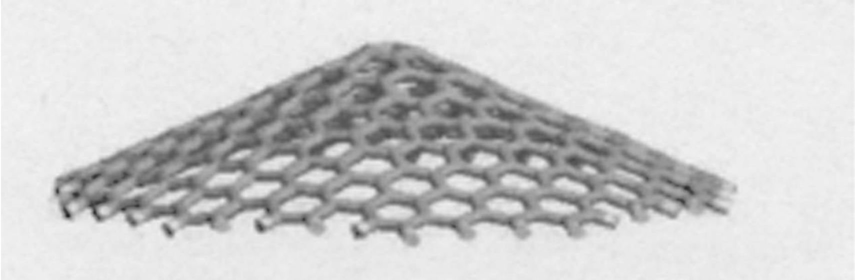
6.4 الحركيات Kinetics

تصبح ذرات التقوس و/أو ذرات الحافة في أي بنى كبيرة لترابط–sp^2 كربوني أقل وأقل أهمية، وتقترب طاقات جميع البنى تقريباً من بنى الجرافيت المستوي (Planar).

ولا يوجد لهذه البنى الكبيرة ما يكفي من الوقت لاستكشاف كافة التشكيلات الممكنة حرارياً ، لاسيما وأن الرابطة التساهمية قوية الاتجاه تنتج العديد من الحدود الدنيا شبه المستقرة في طاقة السطح. وتصبح الحركيات، التي تعني استكشاف عدم التوازن في جزء يسير فقط من البنى الممكنة، أكثر أهمية. وتسمح هذه الهيمنة للحركيات على الديناميكا الحرارية بتكوين مجموعة متنوعة غنية من بنى ذات مقياس كبير.

لاتزال الآليات المجهرية المفصلة التي بواسطتها تتنوى (Nucleate) بنى الكربون النانوية وتنمو غامضة إلى حد كبير، لأن عملية النمو تجري بسرعة خاطفة وتكون ذات طاقة عالية يصعب تمييزها. مع ذلك، فإن هندسة ترابط–sp^2 للكربون تفرض قيوداً طوبولوجية معينة تساعدنا على تصنيف الاحتمالات. إن الخطوة الأولى نحو إنشاء بنية فوليرينية ذات مقياس واسع هي في تنوية هيئة بذرية صغيرة (Small seed structure)؛ ثم تحدد هذه البذرة منطقة النمو، أي جزء البنية الذي يشتمل على ذرات الكربون الجديدة خلال نمو البنية. إن لهندسة منطقة النمو تأثيراً قوياً على شكل البنية النهائي. وتنمو هذه البنى على المقياس الواسع في الغالب من خلال إضافة حلقات سداسية، لأن هندسيات الحلقة في منطقة نمو نشطة تكون مسخنة بشكل جيد (Well-thermalized) ويكون للحلقات السداسية أقل طاقة ممكنة لحلقات ترابط–sp^2.

ويمكننا هنا اعتبار خمسة احتمالات هندسية لتمييز البذرة، وذلك، اعتماداً على عدد الحلقات الخماسية التي تحتويها: من خماسي أضلاع واحد إلى خمسة، ومن سبعة إلى أحد عشر، أو صفر، أو ستة، أو اثني عشر خماسياً.



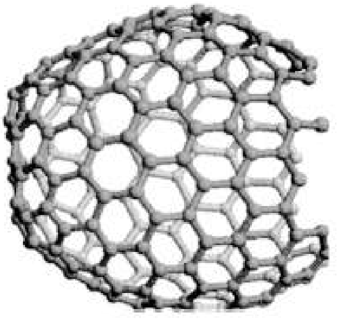
الشكل 6.4 المخروط.

يكون للبذرة ذات الخماسيات من البذرة واحد إلى خمسة أقل من نصف التقوس الجاوسي اللازم للالتفاف وتكوين فوليرين مغلق، فهي بذلك تشكل مخروطاً مفتوحاً وممتداً (الشكل 6.4). لقد صنعّت مخاريط الكربون هذه (ذات الترابط–sp^2) مع جميع درجات الحدة (Acuteness) من خماسي أضلاع واحد إلى خمسة خماسيات. ولو افترضنا أن

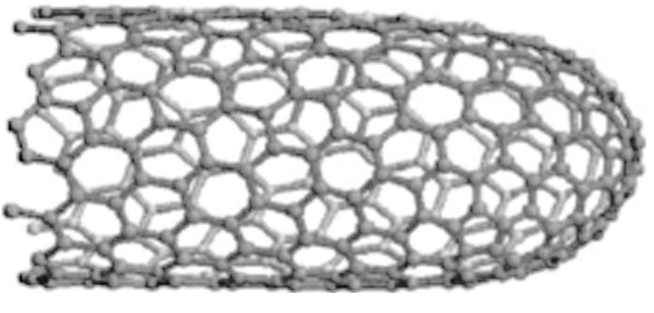
سداسيات أضلاع أضيفت إلى الحافة النامية، فإن طول حافة المخروط المفتوحة يمتد كالجذر التربيعي لعدد الذرات في المخروط. وبما أن نمو الحافة لا يتوقف عن الامتداد، لذا يمكن التوقع أن يصبح الأمر في نهاية المطاف صعباً في الحفاظ على ظروف نمو مرضية عبر هذا المحيط بأكمله.

يمكن لهكذا مخروط خلال نموه أن يضيف حلقة خماسية الأضلاع لبنية هي في الغالب سداسية. وعندما يراكم النظام سبعة خماسيات أو أكثر، يصبح التقوس الجاوسي قوياً بما فيه الكفاية لتجعيد بنية البذرة من مخروط يمتد إلى الخارج إلى مخروط مستدق (Tapering) إلى الداخل (الشكل 7.4). وعندما تُمددّ البنية بإضافة السداسيات، تتكمش الحافة المفتوحة وتتغلق في نهاية المطاف على نفسها، عندما تراكم ما مجموعه اثني عشر خماسياً. إن التفاعل الدقيق لزوايا الترابط والروابط المتدلية يفضل في الواقع الخماسيات على السداسيات عندما يستدق نمو الحافة تدريجياً لتكوين فتحة صغيرة كافية. ولكن في الحقيقة، تشكل البنية أحياناً فوليريناً مغلقاً ومتكتلاً (Lumpy). هذا ويحبّذ هذا النوع من البنية في ظروف تسمح عرضياً في إنشاء حلقة خماسية خلال النمو.

ولكن ماذا بصدد بنى البذور ذات الصفر تماماً، أو الستة أو الاثني عشر خماسياً؟ وهذه البنى خاصة : لديها القدرة على النمو فيما تحافظ على استمرارية منطقة نمو غير متغيرة، كيف؟ من خلال فقط تمديد البنية في بعد واحد فقط حيث، يمكن لمنطقة (نمو الاحتفاظ) بشكل ثابت. والبذرة ذات صفر خماسيات هي صفيحة جرافين ملفوفة على شكل حزام مع حافتين مفتوحتين في كلا الطرفين (الخيار الآخر لصفر خماسيات هو صفيحة مسطحة، يشكل قشيرة (Flake) جرافين بسيطة). ويمكن لهكذا بذور أسطوانية أن تمتد على امتداد محورها بإضافة حلقات سداسية على الحافتين مع الحفاظ على حافة مفتوحة بقياس ثابت.



الشكل 7.4 مستدقة.



الشكل 8.4 أنبوب مغلق عند نهاية واحدة.

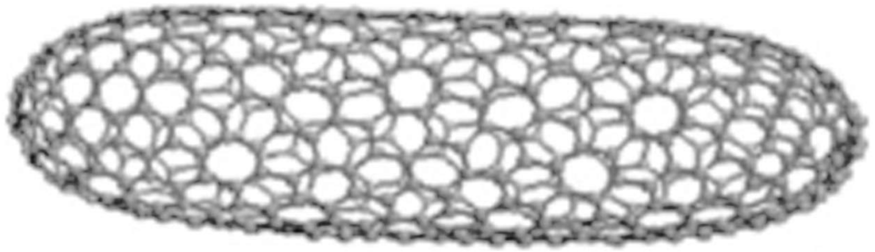
تشكل البذرة المكونة من ستة خماسيات نصف كرة. وبإضافة سداسيات إلى الحافة المفتوحة لهذه البذرة سيجعل الحافة تمتد لتشكل أسطوانة طويلة رقيقة (الشكل 8.4). وبمجرد ابتداء هذا التمدد الأسطواني في التشكل، يصبح من الصعب للغاية إدراج سداسيات جديدة في القلنسوة نصف الكروية، لأن ذلك من شأنه توسيع القلنسوة وتدمير التجانس بين قطر القلنسوة وقطر التمدد الأسطواني، (سيميل أي من هذه السداسيات إلى الهجرة باتجاه التمدد الأسطواني ليعيد التجانس إلى القطرين، وبالتالي إلى تقليل الضغط إلى الحد الأدنى). إن لهذه البذور، ذات الصفر والستة خماسيات حافةً واحدةً مفتوحةً أو حافتين مفتوحتين، يمكن لهذه الحواف أن تُقفل عن طريق جسيمات نانوية معدنية (أو كربيد المعدن) وإما أن تترك مفتوحة للمحيط. وفي كلتا الحالتين، يحتمل أن تكون مناطق الحواف الشديدة التفاعل هذه مناطق النمو.

أما البذرة ذات الاثني عشر خماسياً فهي فوليرين مغلق مع قلنسوتين نصف كرويتين مجمعتين معاً (الشكل 9.4). من شأن هذا البنية أن تتصرف بشكل مشابه لنهاية نصف كرة مغلقة لبذرة من ستة خماسيات. وليس بعد من الواضح تجريبياً إن كانت هذه الأنابيب النانوية ستنمو من بذور ذات صفر، أو ستة او اثني عشر خماسياً، ولا متى يتم ذلك. مع ذلك، فإن الآليات الأساسية الهندسية التي تحبذ البنى ذات البعد الواحد متشابهة في هذه الحالات الثلاث. ويمكن لهذه البذور أن تمتد على شكل أسطواني أحادي الأبعاد حيث تحافظ منطقة النمو على حجم وشكل ثابتين خلال ازدياد عدد الذرات. بما أن حافة النمو تحتفظ بشكلها، وحركيات النمو تبقى ثابتة، وهكذا بنية يمكن أن تنمو بشكل طويل جداً.

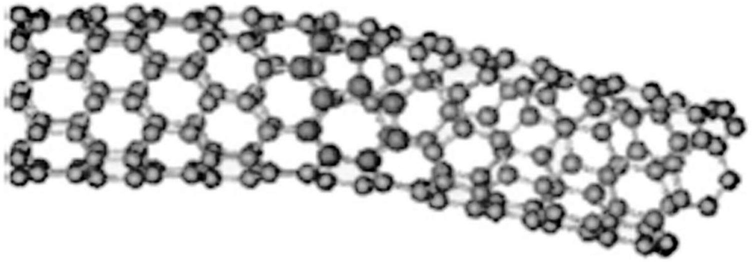
تهيمن طاقة التقوس $1/R^2$ للجدران على طاقة أنبوب طويل نانوي من الكربون. وتلعب الطاقويات دوراً في حصر الأقطار الممكنة : تعاني الأنابيب النانوية ذات الأقطار أصغر من حوالى 0.7 nm انخفاضاً في الاستقرار.

7.4 حلقات أخرى Other rings

يوفر الشكل الخماسي وسيلة فعالة لقفل البنية النانوية والإحاطة بالروابط المتدلية. على عكس الشكل السباعي الأضلاع (Heptagons) الذي يفتح البنية النانوية بدل إقفالها. بما أن تمديد الحافة لبنية مفتوحة غير مفضل عادة فإن الأشكال السباعية أقل شيوعاً في ظروف التخليق منخفض الكثافة حيث تكون طاقة الروابط المتدلية أكثر أهمية.



الشكل 9.4 أنبوب مغلق عند الطرفين.



الشكل 10.4 الوصلة.

ويمكن تجنب تمدد الحافة المفتوحة بمزاوجة (Pairing) كل شكل سباعي مع شكل خماسي. وكما هو الحال عند إضافة عدد عشوائي من الأشكال السداسية إلى بنية ترابط sp^2 مغلقة بدون الاخلال بالقاعدة: $F + V = E + 2 - 2G$، كذلك، يمكننا إضافة عدد متساوٍ من السباعيات والخماسيات[ز]. بدون أن تخل بالقاعدة أعلاه.

وقد لوحظت مثل هذه المزاوجات بين أشكال خماسية وسباعية: عند فصل الأشكال الخماسية والسباعية من خلال إقحام الشكل السداسي على امتداد محور أنبوب نانوي عند منطقة استدقاق، الأنبوب (عند الشكل الخماسي) واتساعه تدريجياً (عند الشكل

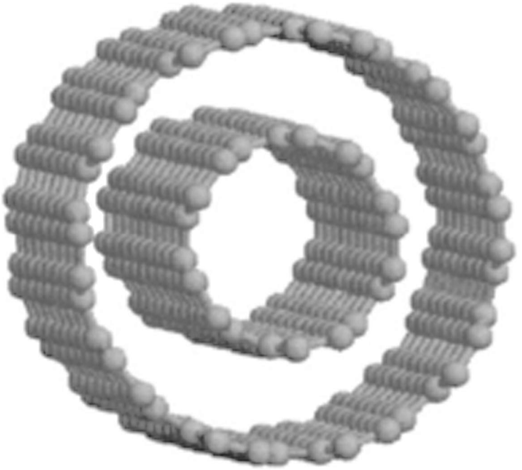
[ز] تلغي التقوسات الغاوسية للأشكال السباعية والخماسية بعضها بعضاً.

السباعي). وعندما يتقارب الشكل السباعي من الشكل الخماسي من بعضها البعض، لا يتغير قطر الأنبوب كثيراً، لكنه قد ينحني بشكل مفاجئ (الشكل 10.4).

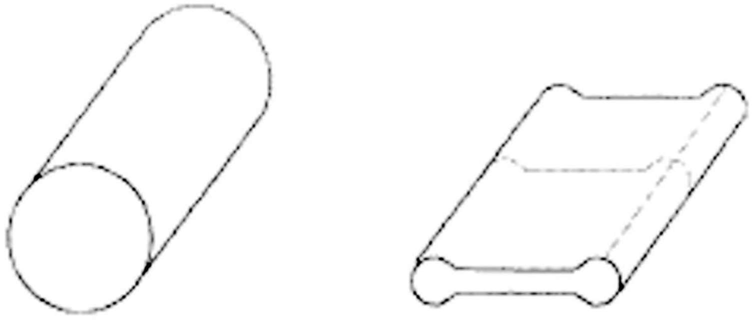
8.4 الأسطح Surfaces

لقد ركزنا لغاية الآن على طاقة الترابط σ والترابط π ضمن طبقة واحدة من الجرافين. ولكن طبقات الجرافين هذه قد تفضل أن تتكدس الواحدة فوق الأخرى في الجرافيت بدل أن تتراصف: وقد تجذب صفائح الجرافين بعضها البعض، أو تتنافر بعيداً عن بعضها البعض مُعرضة أسطحها بكلفة طاقة مجانية. إن طاقة السطح هذه صغيرة جداً، ولكنها تصبح مهمة للأسطح الكبيرة.

تكون طاقة السطح أحياناً مهمة بما فيه الكفاية لفتح مسارات حركية جديدة ، في الوقت الذي تلتصق فيه ذرات جديدة على سطح ترابط–sp^2 لتكوين طبقة أخرى. هذا وتعترض طاقة تقوس $1/R^2$ تفاعل التجاذب بين طبقتين مقوستين من الجرافين لازمة لحني رقعة ترابط–sp^2 خارجية غير مكتملة ووضعها بتلامس مع صفيحة داخلية مكورة. لذلك تتشكل لـــ R كبير بما فيه الكفاية، طبقة خارجية واضحة (الشكل 11.4). إن نصف قطر التجاوز (Crossover) صغير جداً، لذلك فإن معظم بنى الفوليرين تفضل النمو بلصق طبقات خارجية إضافية، إذا تعرضت الطبقة الخارجية لمصدر من ذرات كربون جديدة عند توفر ظروف تركيب تسمح لرُقعٍ تشبه الجرافين أن تتشكل على سطح الجرافين المعرض. ينتج من ذلك أنابيب نانوية متعددة الجدران وفوليرينات بصلية الشكل.



الشكل 11.4 أنبوب ذو جدارين.



الشكل 12.4 أنبوب مسطح.

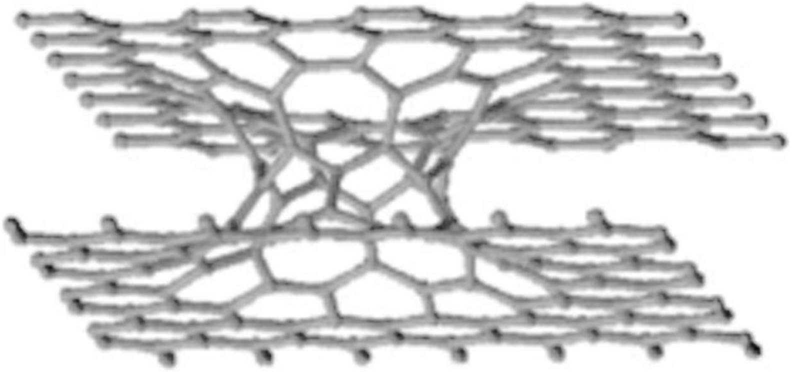
يمكن تحفيز Catalyze الأنابيب النانوية التركيبية بجسيمات معدنية تسد النهاية (أو النهايتين) المفتوحة. ثم يتم منعها من تشكيل طبقات خارجية (على الرغم من أنه قد تتشكل طبقة خارجية من كربون غير متبلور وبدلاً من ذلك) والأنابيب المعينة هنا هي في الغالب أحادية الطبقة. ومع ذلك، تبقى طاقة السطح تلعب دوراً مهماً: فهي تجذب بعضها بعضاً، وتصطف في حزم مع أنابيب مقومة (Constituent tubes) لكي تترتب بشكل تعريشة (Lattice) مثلثة الشكل ومستعرضة (Transverse)، بالنسبة إلى محور الحزمة.

ويمكن لطاقة السطح أيضاً أن تغير المقطع العرضي لأنابيب فردية. فالأنابيب ذات الأقطار الكبيرة تتسطح في شرائط مستفيدة من التجاذب بين الأوجه الداخلية المتقابلة (الشكل 12.4). ويتناسب الكسب في الطاقة الناتج من التجاذب بين الأوجه الداخلية المتقابلة، طردياً مع قطر الأنبوب. وتتحدد التكلفة في طاقة التقوس من شكل البصلات على امتداد حافتي الشريط؛ وهذا مستقل أساساً عن قطر الأنبوب. لذلك، تتسطح الحالة الدنيا لطاقة الأنبوب ذي القطر الواسع بما فيه الكفاية مكونة شريطاً. وبما إن التكلفة في طاقة التقوس لأي تشويه للمقطع العرضي الدائري فورية (في حين أن الكسب في طاقة السطح قصيرة المدى) فهناك حاجز حركي ضد الانهيار (Collapse). ومن الناحية المخبرية، يمكن تسطيح أنابيب ذات قطر داخلي كبير بتطبيق ضغط معتدل أحادي المحور (Uniaxial compression) بشكل مستعرض على محور الأنبوب. وبشكل عام تكون الأنابيب وحيدة الجدار (بقطر 1 nm ~) أكثر استقراراً عندما تسطح مما تكون عليه عندما تنهار.

9.4 الثقوب (G ≠ 0) Holes (G ≠0)

يفترض القانون الطوبولوجي $F + V = E + 2 + 2G$، أن بنية بـــ $G > 1$ يجب أن يكون لها فائض من الأشكال السباعية بالنسبة إلى الخماسية (الشكل 13.4). وبما أن

الأشكال السباعية غير مفضلة في ظروف انخفاض الكثافة حيث تهيمن طاقات الروابط المتدلية، ينبغي تفضيل بنى الكربون المخرمة (Holey) في ظروف التخليق عالية الكثافة فقط. وأفضل مثال على ذلك الكربون ذي المسام النانوية (Nanoporous). يتشكل الكربون ذو المسام النانوية بواسطة الانحلال الحراري (Pyrolysis): عند درجات الحرارة المرتفعة تتحلل المواد إلى كربون نقي بالإضافة إلى أنواع غازية مختلفة عليها أن تفلت من بنية ترابط – sp^2 المختلة التي لا تزال تتشكل.



الشكل 13.4 ثقب دودي (نخروب).

تحث هذه الغازات تشكيل شبكة مختلة (Disordered) من قنوات هروب مترابطة فيما بينها. وبما أن كثافة الكربون في عينة منحلة حرارياً أعلى بكثير من كثافته أثناء تركيب الطور الغازي للفوليرين، فبالإمكان تشكيل الأشكال السباعية بسهولة ويُسر. وتكون بنية الناتج معقدة، مع خليط من حلقات متضاعفة خمس، أو ست، أو سبع مرات، وهو خليط غير معروف من روابط-sp^3 ، وعدد كبير جداً من الثقوب. ولو افترضنا على سبيل البساطة أنه لا توجد ذرات كربون ذات ترابط – sp^3، فسيكون الفائض من الحلقات السباعية بالنسبة إلى الحلقات الخماسية هو $12(G - 1)$، حيث إن G هو عدد الثقوب في البنية. وسيصبح عدد الثقوب مكافئاً لعدد المرات التي يجب أن يقطع بها السطح ذو الترابط–sp^2 رياضياً قبل تقليصه إلى كرة فوليرين عملاقة واحدة مغلقة (ربما مع بعض حلقات كبيرة نوعاً ما).

10.4 الاستنتاجات Conclusions

لا ينشأ التنوع الغني للكربون ذي البنى ثنائية الأبعاد فقط من الحركية، ولكن أيضاً لأن الترابط sp^3 – ثلاثي الأبعاد لبنى تشبه "الماس" هي في الواقع أقل استقراراً من الجرافيت عند ضغط صفر. لم يتم إيقاف تطوير البنى المعقدة الكبيرة، ثنائية الأبعاد بمرحلة انتقالية أخرى في الأبعاد، كما حدث للبنى ذات البعد الواحد. وعلى النقيض للكربون، فإن مجموعات عنقودية من جميع العناصر الأخرى تقريباً تكون في الأساس ثلاثية الأبعاد دائماً ، مع تأثيرات حافة تفرض على الأكثر إعادة بناء محلية للسطح.

ننهي هذا القسم مع حكاية السنجاب والنملة. يسأل تلميذ المدرس إن كان أنبوب الكربون النانوي أحادي الأبعاد، لأنه طويل ورقيق، أو ثنائي الأبعاد، لأنه مكون من صفيحة ترابط– sp^2 . يجيب المعلم، "اعتبر حكاية السنجاب والنملة. حيث يزحف السنجاب، على خط هاتفي، معلناً أن خط الهاتف هو جسم ذو بعد واحد، طالما أن السنجاب يتمكن أن يعدو عليه جيئة وذهاباً. أما النملة، فإنها تعلن أن خط الهاتف ثنائي الأبعاد، حيث إنه يمكن التحرك على حد سواء على طول السلك وحول محيطه. وهكذا هو الحال مع الأنابيب النانوية".

مسائل Questions

1. صِفْ كيف يمكن جعل المواد الصلبة المبنية – sp^2 تتمدد من البورون و/أو من النيتروجين عن طريق الجمع بين أكثر من عنصر واحد في البنية. كيف يمكننا أن نتوقع أن هذه المادة تختلف عن الجرافين؟

2. أَوْضِحْ أن انحناء صفيحة الجرافيت عمودياً على مستوى روابط σ يغير من طول رابطة كربون كربون بمقدار تربيعي في الانزياح صعوداً لذرة الكربون، بعيداً عن المستوى المسطح الأصلي.

3. المعدن الانتقالي Dicalcogenides يُكوِّن أيضاً أنابيب نانوية. وأن الوحدة الفرعية البنوية الأساسية لهذه المواد هي صفيحة مع شبكية ثلاثية (وليست سداسية). اشتق القواعد الطوبولوجية التي تحدد هندسيات السطوح المغلقة المتكونة من صفائح معدنية انتقالية (Dicalcogenides) .

4. لا يوجد حتى الآن، بنى معروفة لها شكل صفيحة مقفلة ومشكلة من مواد تفضل الشبكية المربعة (Square lattices). هل يمكنك التفكير في ترشيح مواد يمكنها تشكيل هذه البنى؟ ناقش نقاط القوة والضعف في المواد المرشحة فيما يتعلق بالجوانب الطاقية والحركية للتركيبات المفترضة.

5. صِفْ سبب تفضيل السباعيات (الأشكال السباعية) طاقوياً على الخماسيات كعيوب ضمن صفيحة جرافين سداسية.

6. حدد المحيط الدائري لأنبوب نانوي (n ، m) في إحداثيات شبكية الجرافين. كيف تتغير المؤشرات (n ، m) عندما يضاف زوج أشكال سباعية/خماسية إلى بنية أنبوب يتنامى؟ عالج فقط الحالة الخاصة حيث الأشكال الخماسية والسباعية تشترك في رباط مشترك.

7. اكتب طاقة السطح لكل ذرة من صفيحة جرافين كـــ ϵ. ثم اكتب معامل معدل التقوس (أي الطاقة–الطول^2 لكل ذرة) لصفيحة جرافين كـــ κ. إن نصف قطر البصلة على حافة أنبوب نانوي مسطح يمكن كتابته كدالة لدمج معين من الـــ ϵ والـــ κ. ما هو هذا الدمج؟

كلمة شكر Acknowledgments

يشكر المؤلف ب. لاميّرت، ود. ستويكوفيتش، وس. جوردان لتوفير الرسومات، وكذلك يشكر المؤلف السيد ب. لاميّرت لقراءته المفيدة والنقدية للمخطوطة.

المراجع References

مجلات

1. J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, H. W. Kroto, and R. E. Smalley, "Carbon Condensation," *Comments on Condensed Matter Physics*: vol. 13, 119 (1987), p. 119

2. L. D. Lamb and D. R. Huffman, “Fullerene Production,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*: vol. 54 (1993), p. 1635.

3. W. E. Billups and M. A. Ciufolini, eds., *Buckminsterfullerenes* (Weinheim: VCH Publishers, Inc. 1993).

4. G. E. Scuseria, “Ab initio Calculations of Fullerenes,” *Science*, vol. 271 (1996), p. 942.

5. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (San Diego: Academic Press, 1996).

فيوليرينات صغيرة، تجارب:

6. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, “C_{60}: Buckminsterfullerene,” *Nature*: vol. 318 (1985), p. 162.

7. W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, “Solid C_{60}: A New Form of Carbon,” Nature, vol. 347 (1990), p. 354.

فيوليرينات كبيرة (من ضمنها الأنابيب النانوية)، تجارب:

8. S. Iijima, "Helical Microtubules of Graphitic Carbon,” *Nature*: vol. 354 (1991), p. 56.

9. S. Iijima, T. Ichihashi, and Y. Ando, “Pentagons, Heptagons and Negative Curvature in Graphite Microtubule Growth,” *Nature*: vol. 356 (1992), p. 776.

10. L. D. Lamb, D. R. Huffman, R. K. Workman, S. Howells, [et al.] “Extraction and STM Imaging of Spherical Giant Fullerenes,” *Science*: vol. 255 (1992), p. 1413 (C_{60}-C_{330})

11. S. Iijima, “Growth of Carbon Nanotubes,” *Materials Science and Engineering:* B19, 172 (1993).

12. S. Iijima and T. Ishihashi, “Single-shell Carbon Nanotubes of 1-nm diameter,” *Nature*: vol. 363 (1993), p. 603.

13. D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vasquez, and R. Beyers, “Cobalt-catalysed Growth of Carbon Nanotubes with Single-atomic−Layer Walls,” *Nature*: vol. 363 (1993), p. 605

14. N. G. Chopra, L. X. Benedict, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, and A. Zettl, “Fully Collapsed Carbon Nanotubes,” *Nature*: vol. 377 (1995), p. 135.

15. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, D. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, and R. E. Smalley “Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes,” *Science*: vol. 273 (1996), p. 483.

16. A. Krishnan, E. Dujardin, M. M. J. Treacy, J. Hogdah1, S. Lynum, and T. W. Ebbersen, in: *Nature* (London): vol. 388 (1997), p. 451.

فيوليرينات كبيرة (من ضمنها الأنابيب النانوية)، نظري:

17. D. H. Robertson, D. W. Brenner, and J. W. Mintmire, “Energetics of Nanosca1e Graphitic Tubules,” Physical Review: B 45, (1992), p. 12592.

18. D. J. Srolovitz, S. A. Safran, M. Homyonfer, and R. Tenne, “Morphology of Nested Fullerenes,” *Physical Review Letters*: vol. 74, (1995), p. 1779.

الفصل الخامس

الفوليرينات

Fullerenes

هاري س. دورن[*]

قسم الكيمياء، جامعة فرجينيا للتكنولوجيا، بلاكسبرج، فرجينيا

جيمس س. دوشامب [**]

قسم الكيمياء، كلية إيموري وهنري، فرجينيا

1.5 عائلات الفوليرينات : من C_{60} إلى الـــ تي ان تي TNT

Families of Fullerenes: From C_{60} to TNT

1.1.5 الاكتشاف Discovery

على الرغم من أن الكربون يمثل عنصراً واحداً من ضمن أكثر من مئة عنصر كيميائي معروف، إلا أنه يلعب دوراً حيوياً في الطبيعة، ويمثل لبنة بناء هامة جداً في بناء المواد النانوية والبنى النانوية. يعود السبب في هذا الدور الحاسم هو نزوع الكربون للترابط بطرائق مختلفة ومتعددة. وأن العديد من مركبات الطبيعة البيولوجية الأكثر أهمية، على سبيل المثال، الكربوهيدرات (Carbohydrates)، والبروتينات (Proteins)، والدهون (Lipids)، والحمض النووي (DNA) تعتمد إلى حد كبير على الترابط الفريد للكربون مع ذرات أخرى، مثل النيتروجين، والأكسيجين، والهيدروجين. الحالة الأخيرة من ترابط الكربون مع الهيدروجين (الهيدروكربونات) هي بالطبع الفئة الهامة بالنسبة إلى جميع

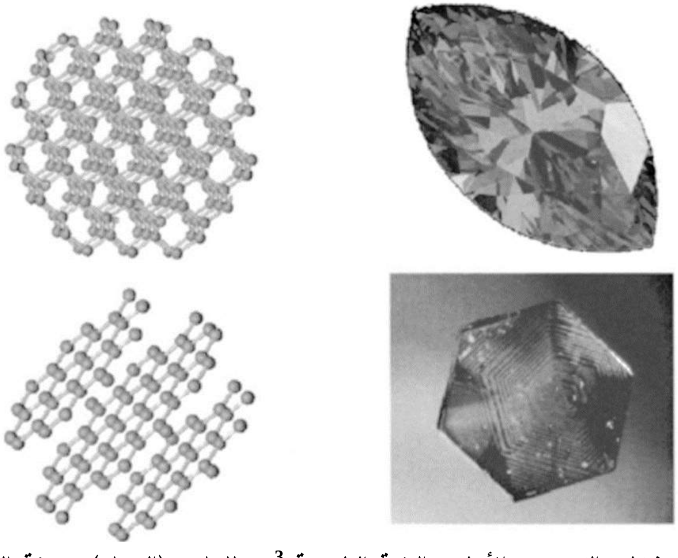
---

[*] Harry C. Dorn, Department of Chemisty, Vergenia Tech, Blacksburg, VA.

[**] James, C. Duchamp, Department of Chemistry, Emory and Henry College, Emroy, VA.

المنتجات البترولية (الغاز الطبيعي والبنزين ووقود الديزل). وتُدرّس مركبات الكربون هذه بشكل مكثف لطلاب الكيمياء في السنة الثانية الجامعية في دروس الكيمياء العضوية.

كان الاعتقاد سائداً منذ ما قبل 30 عاماً، أن الكربون لا يوجود إلا في شكلين مُتآصلين (Allotropic)، وهذا يعني، أن الكربون يترابط فقط مع ذرات كربون أخرى، ممثلاً بالغرافيت والماس. بالنسبة إلى الماس، يوصف التألق (Sparkling) والبنية البلورية الصلدة للغاية له عن طريق تشابك ذرات الكربون المهجنة sp^3 التي تترابط مع أربع ذرات كربون أخرى (الشكل 1.5) في شبكية ثلاثية الأبعاد (3D-Lattice) مكتملة رباعية الأوجه (C-C-C زوايا الروابط ، 109.5^o). في حين كما هو موضح في الفصل السابق، بنية الغرافيت (قلم الرصاص الشائع) مختلفة تماماً، وأفضل وصف لها أنها مكونة من صحائف سداسية مكدسة من sp^2 هجينة مع مدارات ترابط π (C-C-C زوايا الروابط، 120^o) كما هو مبين في الشكل 1.5 وما يقابله من بنية سداسية بلورية. تفهم هذه الخصائص المختلفة جداً لهاتين المادتين بوضوح أكثر بالاعتماد على بنيتيهما عند المستوى النانوي. على سبيل المثال، شبكة الربط π غير المحدد موقعها (Delocalized) للغرافيت تعلل الموصلية الكهربائية الأعلى للغرافيت مقارنةً بالماس. في حين الشبكة القوية التساهمية المتشابكة sp^3 في الماس هي المسؤولة عن الصلادة المميزة للماس.

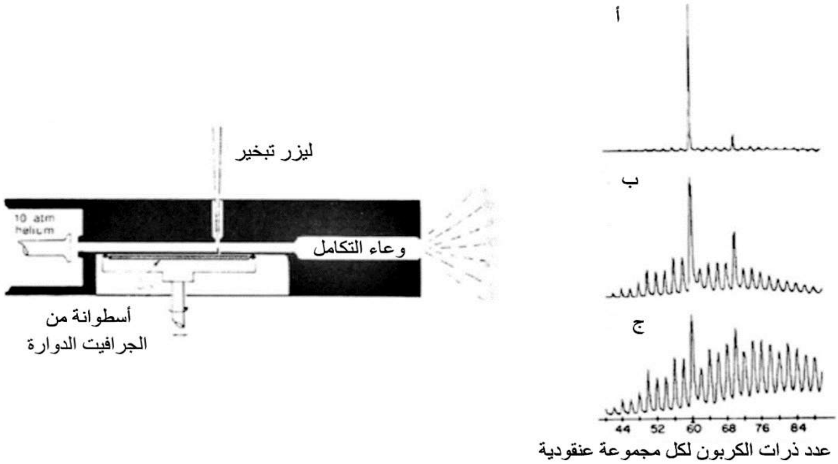


الشكل 1.5 شكلي الكربون. الأعلى: البنية البلورية sp^3 للماس (اليسار) وعينة الماس البلورية (اليمين). الأسفل. البنية البلورية sp^2 للغرافيت (اليسار) وعينة جرافيت بلورية (جزء من هذا الشكل مستنسخ بموافقة من د. بيتون).

على الرغم من اقتراح جونز عام 1966 (من منظور دايدولوس (prespective Daedulus المنشور في مجلة نيو ساينتست (*New Scientist*)) والخاص بإمكانية وجود قفص بلوري مجوف مكون من جزيئات كربون، كان وفي ما يقرب من عشرين سنة بعد ذلك أن قام فريق من جامعة رايس برئاسة سمالي ريك (Rick Smalley) منتصف عام 1980 في التحقق تجريبياً من هذه التوقعات. كان هذا الفريق يدرس المجموعات العنقودية (Clusters) الذرية المتشكلة باستخدام جهاز لايزر – فوق صوتي لقياس المجاميع العنقودية (Laser – supersonic cluster beam apparatus) (الشكل 2.5)، وكان قد درس كيمياء المجاميع العنقودية لعدة عناصر (على سبيل المثال، السليكون).

وفي عام 1984، اقترح هاري كروتو (أستاذ زائر من جامعة ساسِّكس) النظر في مجموعات الكربون العنقودية بسبب اهتمامه بشروط تشكل هذه الأنواع في الغلاف الجوي للنجوم الحمراء العملاقة. وعندما بدأ الفريق بتحليل مجموعات الكربون العنقودية ، لاحظوا من خلال قياس الطيف الكتلي التحليلي (Analytical Mass Spectrometry) وجود مجموعات بأعداد زوجية من ذرات كربون مكونة من ذرتين إلى ثلاثين ذرة. ولاحظوا مع ذلك، في ظل ظروف معينة رجحاناً لذروة من كتلة ذرية كبيرة تقابل كتلة 720 (مقاسة بوحدات كتلة البروتون) التي تساوي كتلة 60 ذرة كربون (الشكل 3.5). وقد تبع ذلك اكتشاف ذروة من كتلة باوزان ذرية تعادل 840 (الكتلة المقابلة لـــ 70 ذرة كربون)(*) وسرعان ما أدرك الفريق أن الذروة ذات الكتلة الذرية 720 التي تقابل (60 ذرة كربون) متسقة مع جزئي كربون من أشكال متعددات الأوجه (Polyhedra) المعروفة باسم عشريني الأوجة مبتور (Truncated Icosahedron) ، (تماثل I_h). هذا الشكل الكروي معروف لدى معظم دول العالم ككرة قدم (Foot ball) باستثناء الولايات المتحدة حيث إنه معروف بكرة القدم الأميركية (Soccerball) (الشكل 3.5). إن شكل الـــ Soccerball هذا معروف جيداً في مجال العمارة، وخاصة من قبل بوكمنستر فولر (Buckminster Fuller) الذي كان أحد العلماء والفلاسفة الكبار في القرن الماضي.

(*) مثّلَ فريق رايس هاتين الكتلتين بالعددين 720 و 840 خلال هذه الدراسات، وأطلق الفريق على هاتين الذروتين تسمية "الحارس الوحيد والتابع" (Lone Ranger and Tonto) لأن الأول كان دائماً بارزاً، وكان الأخير دائماً تابعاً.

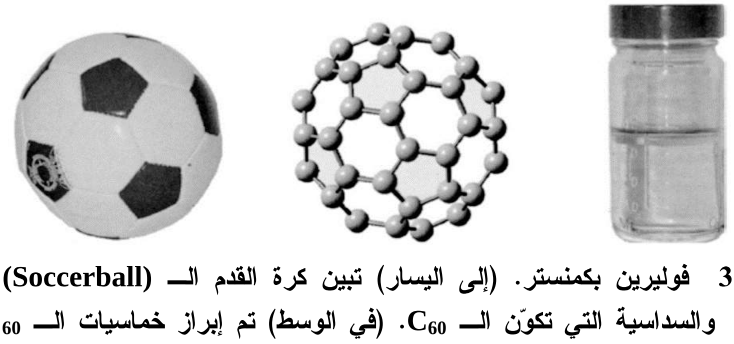


الشكل 2.5 توليد الفوليرينات بالليزر. اليسار. جهاز التخوية الليزرية. اليمين. الأطياف الكتلية لمجموعات عنقودية مولدة من الكربون في ظل ظروف مختلفة (من المرجع 1 بإذن من مجموعة الطبيعة للنشرNPG).

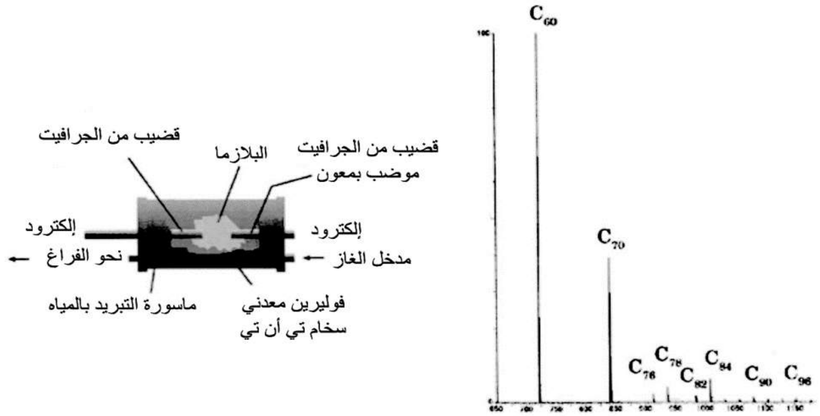
لقد كان بوكمنستر فولر (المسمى Bucky) رائداً مناصراً للبناء بلبنات متعددة الأوجه لمزاياها المعمارية، لاسيما في بناء القباب الجيوديسية (Geodesic domes). وهكذا مع ولادة الهندسة المعمارية الكيميائية هذه، أطلق فريق رايس على كرة الكربون C_{60} الجديدة تسمية فوليرين بكمنستر التي اختصرت فيما بعد إلى كرات بوكي و/أو الفوليرينات.

2.1.5 الإنتاج Production

على الرغم من أن اكتشاف C_{60} ونشره لاحقاً من قبل فريق رايس كان اكتشافاً مهماً للغاية، إلا أنه بقي مثار فضول لغاية أواخر عام 1980 حتى أنه صار محل شك من قبل بعض الزملاء.



الشكل 3.5 فوليرين بكمنستر. (إلى اليسار) تبين كرة القدم الــ (Soccerball) الأشكال الخماسية والسداسية التي تكوّن الــ C_{60}. (في الوسط) تم إبراز خماسيات الــ C_{60} . إلى اليمين. C_{60} في التوليوين (Toluene).



الشكل 4.5 توليد الفوليرين بالبلازما. إلى اليسار. جهاز كراتشمير–هوفمان Kratschmer-Huffman. إلى اليمين. يبين الطيف الكتلي فوليرينات مُولَدة مختلفة.

علاوة على ذلك، تعطلت الدراسات الخاصة بالفولرين بسبب الإنتاج المحدود له في تجارب الليزر لدى رايس. وفي عام 1989، قام كراتشمير وهوفمان (في جامعة أريزونا) بمحاولة انتاج أنواع من الكربون مختبرياً قد تشابه المواد التي كانا يدرسانها في غبار ما بين النجوم (Interstellar dust). وفي عام 1990، نشر هذا الباحثان وللمرة الأولى أن الفوليرين وخاصة الــ C_{60} يمكن انتاجه في جهاز القوس الكهربائي (Electric arc) (الشكل 4.5). بهذه الطريقة، يتم تبخير قضبان من الجرافيت في جو من غاز خامل. وإن دور الغاز الصاد (Buffer gas) هنا حرج، لأنه يبرد البلازما عند اصطدامه مع الكربون المتبخر. ولعل أعلى إنتاج كان قد لوحظ مع الهيليوم كغاز صاد وضمن ضغوط تتراوح بين 100 torr إلى 200 torr. وتحت ظل ظروف أمثل، يوفر جهاز كراتشمير وهوفمان ما يقارب بين 5 إلى 15 ٪ من ناتج الفوليرين (بشكل خاص C_{60} و C_{70}). وقد وجد مؤخراً أن هذا الخليط من الفوليرين قابل للذوبان في مذيبات مختلفة غير مستقطبة، مثل التولوين، ثاني كبريتيد الكربون والبنزين. في هذه المرحلة، يبقى منتج الفوليرين المذاب محتوياً على خليط معقد من الفوليرينات (C_{60}، C_{70}، C_{84}، C_{88}، C_{92} وحتى فوليرينات أعلى) كما هو مبين في الشكل 4.5. والخطوة التالية كانت فصل الفوليرينات عن بعضها البعض – عادة بطريقة الكروماتوغراف السائل عالي الأداء (High Performance Liquid Chromatography – HPLC). بعد تنقيتها، تكون الفولرينات بشكل مساحيق بلورية سوداء، ولكن في المحلول (على سبيل المثال، التولوين)، ويظهر كل فوليرين بلون فريد من نوعه، على سبيل المثال اللون الأرجواني لــ C_{60} (انظر الشكل 3.5)، واللون الأحمر النبيذي للــ C_{70}.

ولدى إضافة بعض المعادن (مثل النيكل والكوبالت) في تجويف قضبان الجرافيت، تبين بشكل مستقل من قبل كل من إيجيما Ijima (NEC)، وبيتون Bethune (آي بي إم IBM)، أن الأنابيب النانوية أحادية الجدار (Single Walled Nanotubes-SWNTs) يمكن إنتاجها أيضاً في جهاز كراتشمير – هوفمان، كما سيتم توضيحه في الفصل السادس. من ناحية أخرى، لوحظ أن إدراج معادن أخرى و/أو أكاسيد معدنية وخاصة من المجموعة الثالثة (III) والعناصر الأرضية النادرة (على سبيل المثال: Sc, Y, La, Gd) في قضبان الجرافيت المجوفة، تنتج أندوهيدرال فوليرين معدني Metallofullerenes endohedral (*) كما هو موضح أدناه. وكما تم ذكره سابقاً، يمكن استخدام طرق الليزر لإعداد الفوليرين. ويمكن استخدام مولدات طاقة شمسية (Solar generators) لإنتاج الفوليرينات من خلال تركيز أشعة الشمس على هدف من كربون الجرافيت، ولكن الإنتاج عادة لا يكون مرتفعاً بواسطة هذه الطريقة.

في الآونة الأخيرة، تم تحظير الفوليرينات من خلال سيرورات تخفيض درجة الحرارة. على سبيل المثال، عند درجات حرارة منخفضة (1800 K) تتشكل الفوليرينات في لهب مسخم (Sooted) (والأكسجين محدود) باستخدام البنزين أو المشتقات (Precursors) الهيدروكربونية الأخرى. وكذلك بواسطة الانحلال الحراري للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات (Aromatic Hydrocarbons Pyrolysis). الأسلوب الأخير له ميزة توفير الفوليرينات في سيرورة مستمرة عند درجات حرارة منخفضة. أيضاً، كذلك استخدم الانحلال الحراري (Pyrolysis) للهيدروكربونات العطرية متعددة الدورات (على سبيل المثال، النفثالين) في تصنيع الفوليرينات عند 1300 K داخل تيار من الأرجون (Argon stream).

3.1.5 سيرورة التشكيل Formation

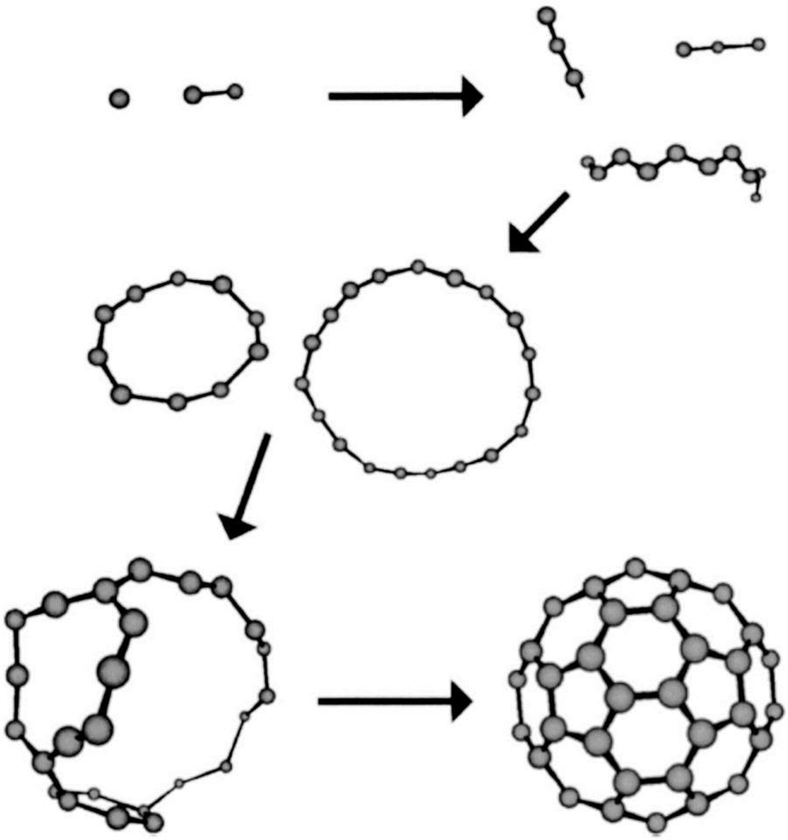
على الرغم من إمكانية إنتاج فوليرينات، مثل C_{60}، بطرق متنوعة ومختلفة، إلا أنه من المثير للدهشة أن يتم إنتاج هذه الجزيئات الجميلة عادة بطريقة القوس الكهربائي الفوضوية، عند درجات حرارة تزيد على 3000 K. وهذا يدعو دونما شك إلى إثارة العديد من الأسئلة، منها: ما هي ميزات سيرورة التشكيل عندما تُبخّر مواد الكربون

(*) أندوهيدرال فوليرين معدني (endohedral metalofullerenes) هي فوليرينات تحتوي على ذرات إضافية أو أيونات أو مجموعات داخل كرياتها.

الغرافيتي، في حين لايستعاد الغرافيت (أو حتى الألماس) في ناتج، وإنما يستعاد بدلاً من ذلك كميات كبيرة من الفوليرين أو الأندوهيدرال فوليرين المعدني (Endohedral Metalofullerenes) أو أنابيب نانوية مع معادن و/أو أكاسيد مضافة إلى قضبان الجرافيت في سيرورة القوس الكهربائي. وعلى الرغم من أن آلية هذا المسار (المسارات) ليست مفهومة تماماً، إلا أنها تبدأ مع الاعتراف بأن تشكيل C_{60} يتم في إطار سيرورة حركية مسيطر عليها، لأن الاستقرار الثرموديناميكي للجرافيت أكبر بكثير من C_{60}. علاوة على ذلك، فإن C_{60} يهيمن عادة على الـــ C_{70} في خليط الفوليرين المستعاد في مولد كراتشمير – هوفمان القوسي الكهربائي (نسبة ~ 1/5) كما هو مبين في الشكل 4.5 (إلى اليمين)، وفي الوقت الذي بات معروفاً أن للفوليرين C_{70} أكبر استقرار ثرموديناميكي. كذلك بات معروفاً تماماً أن الخطوة الآلية الأولى في تبخير الجرافيت (الشكل 5.5) تتم بتشكيل ذرات الكربون و/أو مجموعات عنقودية صغيرة من الكربون الذري (n = 1-7) C_n. ولقد تم التحقق من هذه النتائج من قبل عدة مجموعات باستخدام تجارب خلط النظيرين $^{13}C/^{12}C$.
في الخطوة الآلية القادمة ، تشكل المجموعات العنقودية الصغيرة سلاسل خطية صغيرة تتطور إلى جزيئات أحادية الحلقة (Monocyclics) في المدى (n = 7 - 10) Cn. تتطور الجزيئات أحادية الحلقة هذه إلى حلقات أكبر، وجزيئات متعددة الحلقات وحتى إلى بنى كربونية ثنائية (Bicyc1ic). وعندما تنمو هذه الجزيئات إلى مدى ثلاثين ذرة كربون وأكثر، تتشكل فوليرينات. إن الأهمية الحرجة في مشهد هذه الآلية هي عملية التلدين (Annealing process) التي بواسطتها تخضع أنواع من الفوليرينات الكربونية الأصلية (Precursor) عالية الطاقة لاصطدامات مع جزيئات أخرى غازية فتتحول (Isomerizes) لاحقاً لتصبح فوليرينات. وهكذا، يلعب الغاز الخامل الصاد ، (عادة الهليوم) ، عند ضغوط مرتفعة نسبياً (200–100 torr) تؤدي إلى تعطيل الطاقة (Energy deactivation)، دوراً أساسياً في تشكيل الفوليرين.

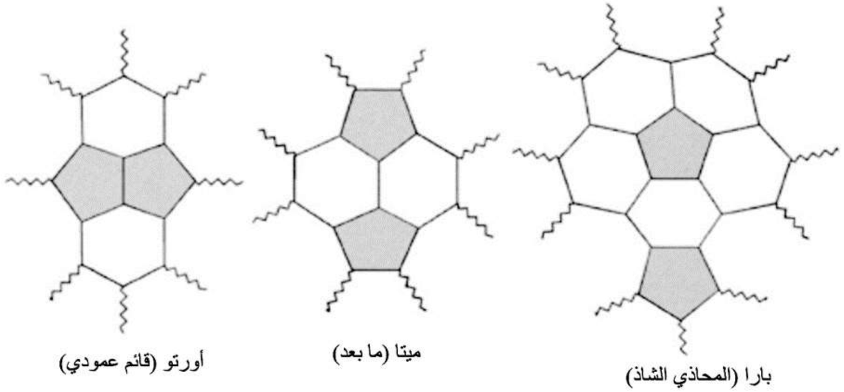
وثمة عامل آخر مهم في عملية التلدين النهائية هو تكوين أشكال خماسية الأضلاع في جزيئات الفوليرين الأصلية النامية ما يولد تقوّساً بدلاً من صفيحة مسطحة غرافيتية سداسية الأضلاع. وقد تم وصف دور الأشكال خماسية الأضلاع في آلية تشكيل الفوليرين وتحدب أطرافة لتكوين كريات الفوليرين... ومن المعروف أيضاً أن تشكيل خماسي أضلاع بدلاً من سداسي أضلاع يقلل من عدد الروابط المتدلية (Dangling bonds) في بنية معينة نامية والإقفال (التقاء الأطراف السائبة) يقلل من عدد الروابط المتدلية الى الصفر. ويأخذ هذا النموذج أيضاً بالحسبان الاستقرار الإضافي المؤمن من الأشكال

الخماسية المعزولة في عملية النمو. وقد وضعت هذه الظاهرة كقاعدة سميت بـــ "قاعدة الخماسي المعزول" أو (Isolated Pentagon Rule – IPR) المعروفة التي تعرف بأنها توفر استقراراً إضافياً للفوليرينات مما يقلل من عدد الخماسيات المجاورة أو المرتبطة في بنيتها. ويتضح ذلك من عناصر الأشكال الأساسية (Motifs) الثلاثة الموضحة في الشكل 6.5. إن الشكل الأساسي (Motif) الأكثر شيوعاً (البارز في C_{60}) هو الواحد في المركز (Meta) الذي لديه ما يسمى رابطة الترابط [Bond linking (6،6)] التي تربط حلقتين خماسيتين، ولكنها تبقى مطوقة بين حلقتين سداسيتين اثنتين (يظهر سداسي واحد فقط في الشكل الأساسي).



الشكل 5.5 تشكيل الفوليرينات عندما تبرد في جهاز كراتشمير – هوفمان.

إن الشكل الأساسي Motif أيضاً مهم للغاية في فهم التفاعلية الكيميائية للفوليرين. وهكذا، يمكن وصف C_{60} ذي شكل كرة القدم ظاهرياً بأنه [I_h− 60−فوليرين−[6،5] لأنه يتكون من حلقات خماسية وسداسية مكونة من ستين ذرة كربون في شكل يحتوي على عشرين وجهاً. هكذا، يسمح الــ IPR بفوليرين C_n، كما هو معروف من نظرية يولر (Euler's theorem) بأن هناك دائماً 12 خماسياً و 10−(n/2) سداسي الأوجه متطابق مع 20 وجهاً سداسياً بالنسبة إلى الفوليرين: I_h − 60−فوليرين−[6،5]. كذلك، إن التناظر عشريني الأوجه هو أيضاً فريد من نوعه، وهو يحتوي على C_n من فوليرينات IPR من سلسلة (. . . ,n = 60, 80, 140, 200, 260) ذرات كربون ذات إمكانية التناظر I_h. وعلى الرغم من أن هناك حرفياً آلافاً من الإيزومرات ذات بنية الفوليرين C_{60} التي تنتهك قاعدة IPR، الــمتمثلة بــ I_h − 60−فوليرين−[6،5]، هو أصغر فوليرين من قاعدة الخماسي المعزول (IPR). إن للشكل الأساسي Paramotif النظيري حلقات خماسية الأضلاع ولكنها مفصولة عن بعضها البعض، وليس لديها رابطة الوصل المتفرعة (6،6). يوضح الشكل الأساسي هذا بواسطة القفص C_{80}- I_h ذي العشرين وجهاً، علماً بأن هذا القفص هو بنية قوقعة مفتوحة إلكترونية (Electronic open-shell structure). وتكون جزيئات القوقعة المفتوحة عادة أقل استقراراً من قوقعة الجزيئات المقفلة (انظر أدناه)، كما أن الــ C_{80}-I_h لم تكن معزولة حتى الآن (انظر أدناه). ولكن هنالك أمثلة عن أقفاص من معادن مستقرة، تعرف بــ SC_3N @C_{80} (أنظر أدناه)، و La_2@C_{80}. وبالنسبة إلى الشكل الأساسي على اليسار، فهو مثال لانتهاك IPR والأمثلة مع هذه الحالة معروفة أيضاً لبعض المعادن المستقرة كالميتافوليرينات أندوهدرال Endohedral metallofullerenes) (SC_3N@C_{68}, Sc_2@C_{66}).

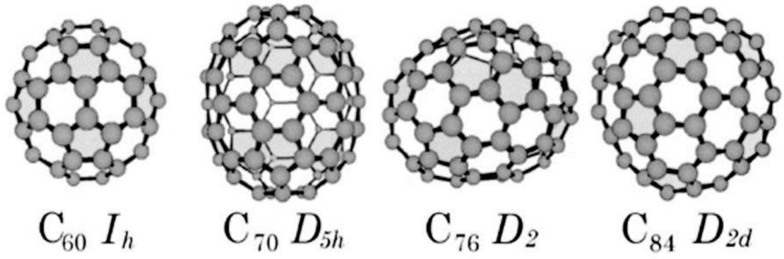


الشكل 6.5 الفوليرين: أورثو (قائم عمودي)، ميتا (ما بعد)، بارا (المحاذي الشاذ) (Para).

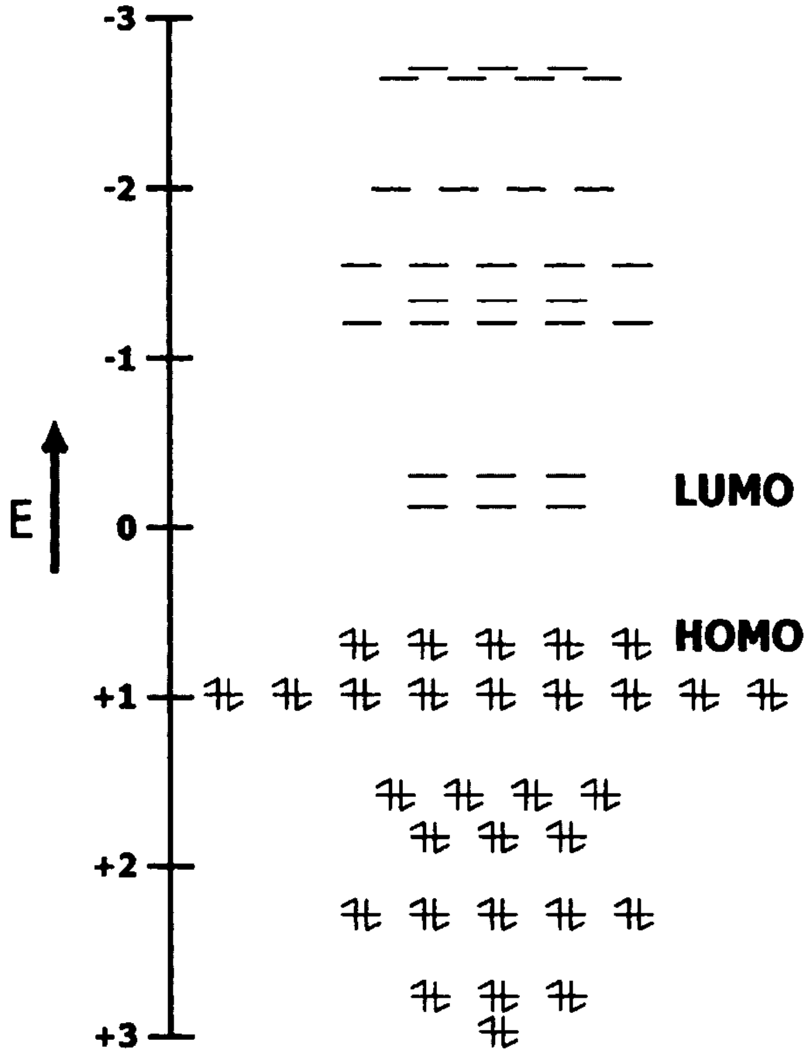
أما بالنسبة إلى حالة الفوليرين C_{70} المعزول، والفوليرينات الأكبر C_{76}، C_{78}، C_{84} التي تم عزلها حتى الآن، فقد لوحظ وجود IPR مع ما مجموعه اثني عشر خماسياً في كل فوليرين، مع زيادة في عدد الأوجه السداسية (32 لـــ C_{84}). ومن المثير للاهتمام أيضاً أن العديد من الفوليرينات الكبيرة تظهر عادة تناظراً أقل. فبالنسبة إلى حالة C_{70}، فإن للأيزومير المعزول والمستقر شكل بيضوي (Ellipsoidal) مع تناظر D_{5h}. وبالنسبة إلى الفوليرينات الكبيرة ذات القفص الخالي، (Empty cage high follerine)، كما توضحه الأمثلة، D_2 لأحد أيزومرات الـــ C_{76}، و D_2d لأحد أيزومرات C_{84} (الشكل 7.5). علاوة على ذلك، يسمح عدد IPR بزيادة الأيزومرات بشكل كبير في حالة الفوليرينات الكبيرة مثل الفوليرينات C_{70}، C_{76}، C_{78}، و C_{84}.

4.1.5. الخصائص Properties

هناك نقطة انطلاق ضرورية في فهم الفوليرينات وهي البنية الإلكترونية لهذه الأقفاص الكربونية الكروية المقفلة. وابتداءً من نهج مبسط، يمكننا بناء جزيء الفوليرين C_{60} من ذرات الكربون. ويمكننا على وجه التحديد، أن ننطلق من ذرات كربون إفرادية مع الإلكترونات المركزية (1s) المتوضعة قرب النواة، وأربعة إلكترونات تكافؤ مكونة من إلكترون واحد (2s) ومن ثلاثة إلكترونات (2p). فإذا انهارت ستون ذرة كربون معزولة دفعة واحدة، وشكلوا كرة مترابطة مع مدارات مهجنة sp^2 ، فإن ثلاثة من إلكترونات التكافؤ الأربعة على كل ذرة كربون ستشكل شبكة ترابط σ (ثلاثة مدارات sp^2 مهجنة) مع 60 مدار p متبقياً. هكذا، سوف يكون هناك مدار شعاعي p واحد ممركزاً على كلٍّ من ذرات الكربون الـــ 60.



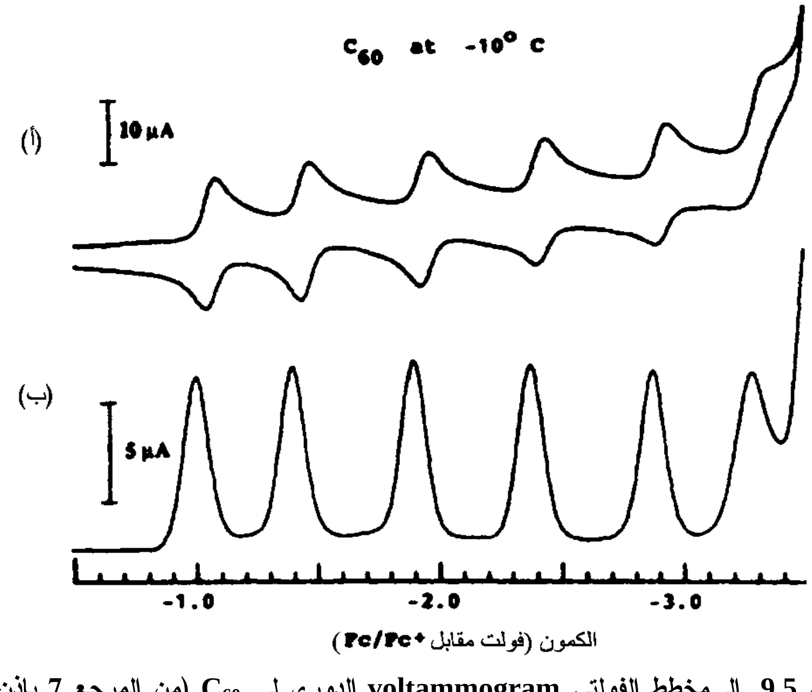
الشكل 7.5 بنى فوليرينة مع الأشكال الخماسية مظللة.



الشكل 8.5 مخطط مدار هوكل Hückel الجزيئي لــ C_{60} ممثلاً في وحدات β. (β ~ 36 kcal 2)

إذا استخدمنا الآن مدار هوكل الجزيئي (Hückel Molecular Orbital- HMO) البسيط التقريبي، ستتم معالجة شبكة الترابط σ بشكل منفصل، وسوف يتركز الاهتمام على المدارات p وما يقابلها من الروابط π المتشكلة. تؤدي هذه الصورة البسيطة إلى تمثيل HMO لمخطط المستوى الجزيئي، كما هو موضح في الشكل 8.5. بما أننا بدأنا في هذا النهج المبسط مع 60 مدار p، لذا يصبح لدينا ما مجموعه ستون مداراً جزيئياً. كما هو موضح، هنالك ثلاثون من المدارات الجزيئية المأهولة تماماً (Highest Occupied

وثلاثون أخرى من المدارات الجزيئية غير المأهولة (Molecular Orbitals –HOMO’s) للـــ (Ground State) في حالة الأرضية (Unoccupied Molecular Orbitals –LUMO’s) I_h –60– الفوليرين – [6،5]. إن التشكيلة الإلكترونية للجزيء المحايد للفوليرين I_h – 60– – [5،6] هو قوقعة مقفلة (تحتل جميع الإلكترونات الـــ 60 في الترابط MO's) وهذا يمثل قياساً واحداً لاستقرار هذا الجزيء. ولهذا المستوى من النظرية، يمكن أيضاً إظهار الفجوة (LUMO-HOMO) وتكون كبيرة الى حد ما. في التحليل أعلاه، تجاهلنا ميزة هامة جداً لعملية التهجين، أي، لأن التقوس المكاني/في كل موقع كربوني في عملية التهجين في C_{60} لا يكون محض sp^2 كما هو الحال بالنسبة إلى ورقة الجرافيت اللانهائية. كما أن التقوس المكاني في كل موقع كربوني يؤدي إلى اختلاط مدار الكربون 2s مع المدارات–π ما يؤدي إلى MO's مع إعادة التهجين (Rehybridization) بين الـــ sp^2 النقي (الجرافيت) والـــ sp^3 للماس. وتؤدي عملية إعادة التهجين هذه إلى تعزيز الألفة الالكترونية لـــ C_{60} مع القيمة المقيسة 2.65 eV ذات أعلى كهرسلبية (Electronegativity) من بين معظم المواد الهيدروكربونية.

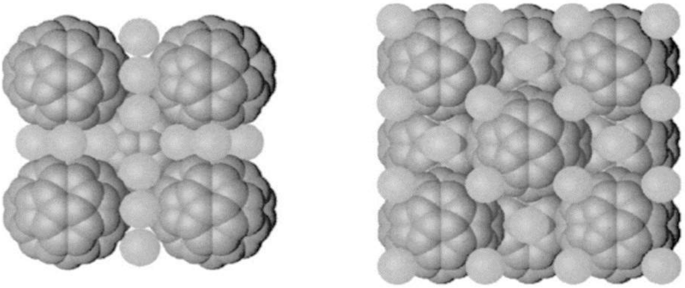


الشكل 9.5. الـــمخطط الفولتي voltammogram الدوري لـــ C_{60} (من المرجع 7 بإذن من الجمعية الكيميائية الأمريكية).

من الواضح أيضاً من مخطط مستوى الطاقة أنه في ظل ظروف مختزلة، يمكن لـــ C_{60} أن يقبل بسهولة ستة إلكترونات إضافية التي يمكن أن تذهب إلى LUMO's الثلاثة المنحلة (Degenerate). ويلاحظ هذا بوضوح في كهروكيميائية محلول الأسيتونيتريل/التوليوين لـــ C_{60} مع تشكيل الأحادي– $(C_{60})^{-1}$ إلى السداسي الهيكزأنيون (Hexaanion) أو $(C_{60})^{-6}$ كما يتضح من قياس الفولتية الدوري قياس الفولتية النبضية التفاضلية (Differential pulse voltammetry) كما هو مبين في الشكل 9.5. أيضاً، إن إضافة ثلاثة إلكترونات إلى الـــ LUMO المنحل (النصف مملوء) بإشابة معدن الوجه الخارجي (Exohedral) بالبوتاسيوم يؤدي إلى تكوين بنية من K_3C_{60} بشكل مكعب مركزي الوجه (face-centered cubic (fcc)) (انظر الشكل 10.5 إلى اليمين) وهو موصل كهربائي عند درجات الحرارة المرتفعة، ولكنه موصل فائق عند درجة حرارة تقل عن K 19. وعلى هذا الأساس أعدت موصلات فائقة متعددة A_3C_{60} في درجات حرارة انتقالية مختلفة (على سبيل المثال، لـــ $RbCs_2C_{60}$ توصيل فائق انتقالي عند 33 K). في حين أن إضافة ستة إلكترونات بإشابة خارجية تؤدي إلى بنية K_6C_{60} بشكل جسم مركزي مكعب (body-centered cubic (bcc)) (انظر الشكل 10.5 اليسار)، ولكن له قدرة توصيل كهربائي ضعيفة.

وهنالك ميزة أخرى مهمة من خواص كيمياء الفوليرين هي ألوانها الفريدة عندما تذوب في المذيبات غير المستقطبة (على سبيل المثال، الهكسين hexane ، وثاني كبريتيد الكربون carbon disulfide ، والزيلين xylene والبنزين). ولقد أصبحت الألوان الجميلة كالأرجواني والأحمر الخمري المرتبطة على التوالي بالـــ C_{60} و C_{70} ، المحضرة في محاليل، معروفة جيداً، وناتجة من الامتصاص الالكتروني المعتدل لها في نطاق الطيف المرئي (400– 600 nm). وعلماً أن للـــ C_{60} للامتصاص قوى في نطاق الأشعة فوق البنفسجية (أقل من 300 نانومتر)، ولكن هذا الامتصاص يمتد إلى ما وراء المرئي وصولاً إلى 700 نانومتر.

وميزة بنيوية أخرى مثيرة للاهتمام في تركيبة C_{60} تتمثل في أن جميع ذرات الكربون الـــ 60 متكافئة كيميائياً. ويمكن ملاحظة ذلك بسهولة من التناظر عشريني الأوجه، وأيضاً تجريبياً بالاستناد إلى ذروة واحدة لوحظت في دراسات الرنين المغناطيسي النووي ^{13}C NMR عند ppm 143~ (~ 143 جزء في المليون). وتُعدّ تقنية الرنين المغناطيسي النووي ^{13}C كمجس حساس لتفحص البنية الموقعية حول نواة معينة.



الشكل 10.5 بنى C_{60} مشابة بالبوتاسيوم. إلى اليسار بنية K_6C_{60} – بشكل مكعب في مركز الجسم((body-centered cubic (bcc)) . إلى اليمين. K_3C_{60} مكعب مركزي الوجه -face) centered cubic (fcc)). مأخوذ من بيانات بنيوية من المرجع 3.

ومع أن هنالك ذرة كربون واحدة فقط في بنية الـــ C_{60}، إلا أنه يوجد طولان مختلفان للروابط في هذه البنية. أحد هذين الطولين يتشكل بين حافات الأشكال السداسية وما بينها (سداسية – سداسية)، والآخر يتشكل بين حافات الأشكال السداسية – الخماسية. والحافات الأولى هي رابطة (6،6) الموصوفة أعلاه، وتمثل زيادة في طابع الرابطة المزدوجة حيث يكون طول رابطة كربون–كربون مساوية لـــ 1.38 Å ~. في المقابل، يبلغ طول الرابطة بين حواف الأشكال السداسية الخماسية (6،5) إلى حد ما أطول من Å 1.45 ~. وهذا يدعم وجهة النظر على أن مواقع الروابط المزدوجة في الـــ C_{60} هي أكثر تحديداً في روابط الأشكال السداسية – السداسية (6،6) وهي ليست بذات أهمية داخل حلقات الأشكال الخماسية.

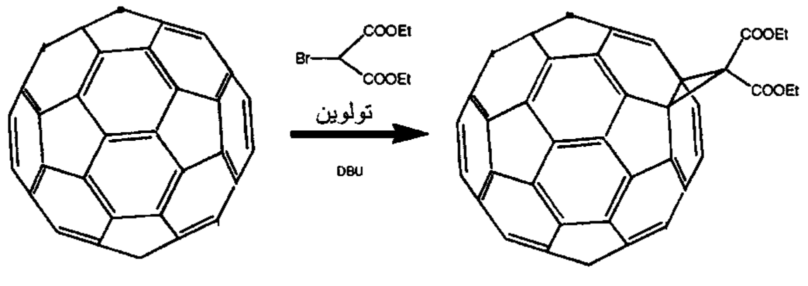
من ناحية أخرى دلت بيانات الأشعة السينية البلورية للبنية C_{60} على أن المسافة من مركز إلى مركز بين الجزيئات المجاورة مقدارها 10 Å، في الـــ C_{60} وأن القطر الجزيئي لهذه البنية هو. 10 Å وهذا، يتماشى مع مسافة فان دير وولز ألبين ذرية (Interatomic) المساوية 2.9 Å. كذلك وجد من دراسات الأشعة السينية ومن الرنين المغناطيسي النووي (^{13}C NMR) أن الجزيء C_{60} يدور بسرعة خاطفة في شبكة بلورية – حالة صلبة – (10^{10} s^{-1}~ في درجة حرارة الغرفة). وأن هذا الدوران الجزيئي السريع للـــ C_{60} الصلب في درجة حرارة الغرفة هو سلوك حركي"كسائل" (Liquid-like) وغير عادي للغاية بالنسبة إلى مادة صلبة. وبالإضافة إلى ذلك، فإنه عند 249 K تتقدم المادة الصلبة من خلال طورٍ انتقالي من بنية مكعب بسيطة إلى بنية fcc. ويتميز هذا التغيير في الطور بدوران حر فوق 249 K وحركة "طور السقّاطة(*) "Ratchet phase تحت 249 K.

(*) طور الساقطة (rachet phase) هو طور بيني تبقى فيه بنية المكعب بحالتها قبل أن تتحول إلى بنية fcc (المترجم).

2.5 التفاعلية Reactivity

1.2.5 الفوليرينات Fullerenes

لفهم فاعلية الفوليرينات، من المهم أن نتذكر أن أكثر تفاعلات الكيمياء العضوية شيوعاً تشمل إما هجوماً تفاعلياً (Attack) من الجانب الأمامي و/أو من الجانب الخلفي لذرة كربون في جزيء. وخير مثال على ذلك مستقى من الكيمياء العضوية هي التفاعلات الــمحبة للإلكترونات Electrophilic المعروفة جيداً في مشتقات البنزين (C_6H_6) عند أي من وجهي حلقة البنزين. وهذه حالة سائدة في معظم الجزيئات البسيطة التي ليس لها سطح قوقعة كربون مقفل (Closed surface shell). فإن الفوليرينات ذات السطح المقفل تسمح فقط بإضافة عوامل هجوم تفاعلي للوجه الخارجي Exohedral لسطح الفوليرين. وبالإضافة إلى ذلك، فإن الألفة الإلكترونية العالية نسبياً للفوليرينات تقدم وصفاً توقعياً للتفاعلات التي ينبغي على الفوليرينات أن تخضع لها كتفاعلات ناتجة من إضافية مواد محبة للنواة Nucleophilic مع عدد من مُحبّات النوى (Nucleophiles) المؤسسة على النيتروجين، والكربون، والكبريت، والأكسجين.

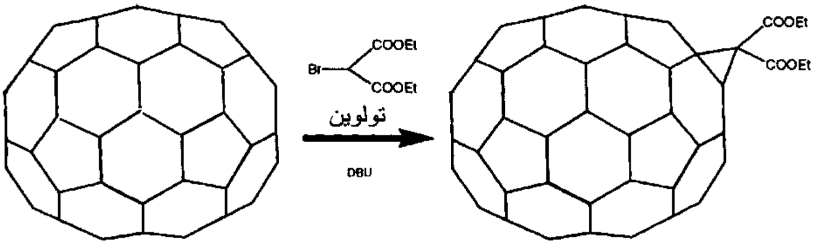


الشكل 11.5 تفاعل بنغل-هيرش لــ C_{60}.

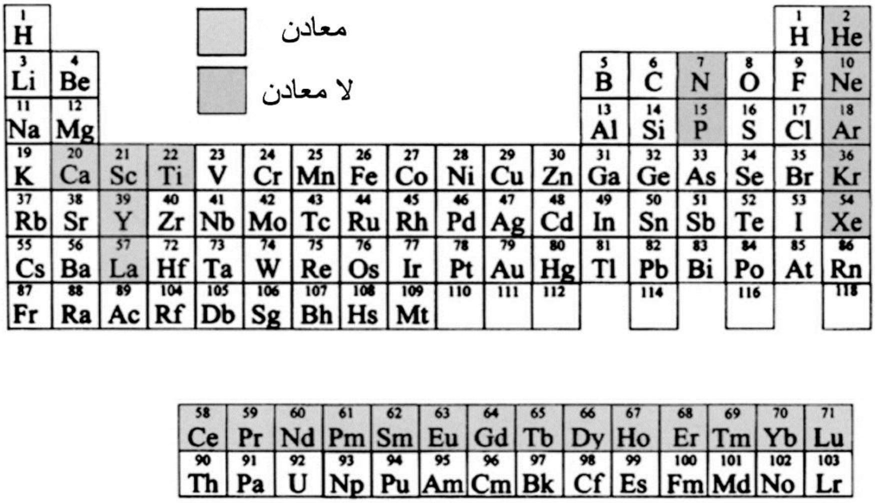
ومع أن التفاعلات الــمحبة للإلكترونات (Electrophilic) تحدث مع الفوليرينات، إلا أنها أقل شيوعاً، ويمكن أن تؤدي إلى تفاعلات تتطلب فتح قفص الفوليرين. وتشمل هذه التفاعلات الأكسجنة، والهلجنة (Halogenations)، وتفاعلات قوية مع أحماض مؤكسدة. كما ينبغي أن يلاحظ أيضاً أن الفوليرينات تخضع بسهولة للتفاعلات مع الجذور الحرة.

السمة الثانية المهمة لتفاعلات الفوليرين هي التفاعلية العالية عند وصلة (Junction) الكربون – الكربون (6،6) بين حلقتين سداسيتين (انظر الشكل الأساسي Meta motif). وهكذا، تكون إحدى التفاعلات الأكثر شيوعاً للفوليرين هي التفاعلات

الإضافية المحبة للنواة Nucleophilic من نوع بنغل–هيرش Hirsch–Bingel كما هو مبين في الشكل 11.5 لـــ C_{60}. ويبين الشكل 12.5 التفاعل المقابل لـــ C_{70}. في الحالة الأخيرة، يؤدي العدد الأكبر لروابط الكربون (6،6) الأكثر تفاعلاً عند طرف القلنسوة (Endcap) القطبي لهذا الفوليرين إلى هيمنة المنتجات المتشكلة من هذه الإضافة مع أيزومرات متعددة. بالإضافة إلى ذلك، تحدث إضافات متعددة (ثنائي وثلاثي) لإعطاء منتجات أخرى التي تستغل "كيمياء الموضع" (Regio-chemistry) لسطح الفوليرينات. وإن هذه التفاعلات التوظيفية التفعيلية (Functionalization reactions) مهمة جداً في تطوير منتجات فوليرين جديدة. ففي أحد الأمثلة، تتطلب الفوليرينات التفعيل لتحويل سطوحها الكارهة للماء (Hydrophobic) بغية توفير المزيد من الطابع المؤتلف للماء (Hydrophilic)، وذلك لكي تستخدم في التطبيقات الطبية التشخيصية والعلاجية (مثل عوامل التباين بالتصوير بالمرنان المغنطيسي MRI).



الشكل 12.5 تفاعل بنغل–هيرش لـــ C_{70}.

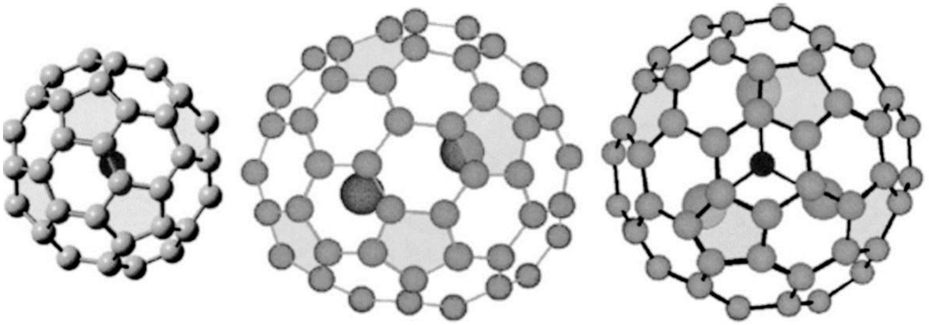


الشكل 13.5 يبين الجدول الدوري عناصر تم حجزها بنجاح داخل أقفاص الفوليرين لتشكيل الفوليرينات الداخلية endofullerenes.

2.2.5 الفوليرينات الداخلية Endofullerenes

من بين الأسئلة الأولى التي طرحت بعد اكتشاف الـــ C_{60} وبقية عائلة الفوليرينات ما إذا كان بالإمكان احتجاز ذرات أو مجموعات عنقودية جزيئية داخل أقفاص الفوليرين. وقد تم الرد على هذا السؤال سريعاً في السنوات اللاحقة بتقارير ونشريات تفيد بأنه يمكن في الواقع احتجاز مجموعة متنوعة من العناصر المختلفة داخل كرة الفوليرين (انظر الشكل 5−13). وتجدر الإشارة إلى أن معظم المعادن المحتجزة حتى الآن لها حالتا أكسدة (+2) أو ثلاث حالات (+3) وأن 3+ أصبحت أكثر شيوعاً (المجموعة الثالثة III والأتربة النادرة -Rare earth-). بما أن هذه الذرات احتجزت داخل الفوليرين، فقد سُميت الفوليرينات داخلية الأوجه (Endohedral) أو الفوليرينات الداخلية (Endofullerenes). وعندما يتم احتجاز معدن فإن التسمية تكون "الفوليرينات المعدنية داخلية الأوجه" (Metallofullerenes endohedral). وتمثل هذه الجزيئات بشكل أصح أمثلة عن فئة الفوليرينات الحاجزة أو ببساطة، (Incar−fullerenes). مع ذلك، فإن تطوير فئة الفوليرينات المثيرة هذه أتت بعد ما يقرب من 10 سنوات من تطوير قفص الفوليرين الفارغ بسبب انخفاض الإنتاج وصعوبات التنقية.

من ناحية أخرى تم أيضاً احتجاز مختلف الغازات النبيلة (Xe, Ar, He) في أقفاص الكربون عند درجات حرارة وضغوط مرتفعة (600°C−1000°C و lb/in^2 40000). وثمة مثال مثير للاهتمام بشكل خاص هو التريتيوم المشع ^{3}He (الذي يتم الحصول عليه من خلال سيرورة نووية كمنتج ثانوي)، ويمكن إدراجه في أقفاص الفوليرين، $He@C_{2n}$. وحيث إنه يمكن رصد هذا النظير المشع بواسطة الرنين المغناطيسي النووي ^{3}He NMR، فإن ذلك يوفر نهجاً تحليلياً قيماً للغاية لتحديد عدد من النظائر (الايزومرات) في خليط الفوليرين. وثمة مثال آخر مهم هو احتجاز ذرات النتروجين أو الفوسفور، حيث تتمثل الصيغة الجزيئية بحالة ذرة نتروجين واحدة داخل قفص C_{60} بـــ $N@C_{60}$. ومن المثير للاهتمام أيضاً أن هذه الجزيئات ذات طبيعة شبه مغنطيسية (Paramagnetic) بسبب وجود إلكترون واحد غير مشترك (Odd unpaired electron) ممركز على ذرة نتروجين أو فوسفور داخل قفص الكربون. تؤدي تفاعلات "ذرات النيتروجين العارية" في قفص الكربون إلى خصائص مثيرة جداً للاهتمام للفوليرينات الداخلية هذه، فضلاً عن استخدامها المستقبلي المحتمل في تطبيقات الحوسبة الكمومية (Quantum computing).



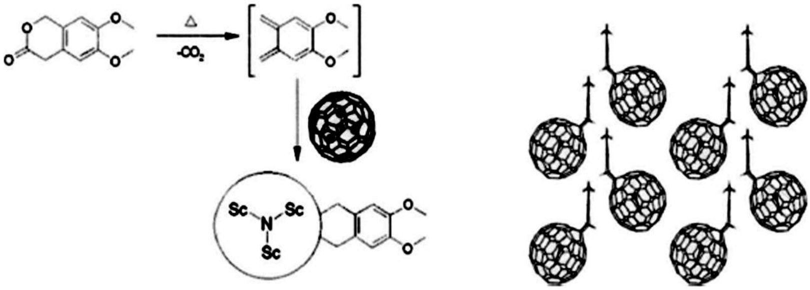
الشكل 14.5 ثلاثة فوليرينية داخلية endofullerenes. إلى اليسار $N@C_{60}$. في الوسط $Sc_2@C_{82}$. إلى اليمين $Sc_3N@C_{80}$

يوضح الشكل 14.5، فوليرينات معدنية داخلية الأوجه Metallofullerenes (المجموعة III representrative endohedrals) ممثلة بـــ $Sc@C_{82}$، و $Sc_2@C_{82}$، و $Sc_3@C_{82}$، و $Sc_4@C_{82}$، وكما هو مبين في حالة احتجاز ذرتي سكانديوم ($Sc_2@C_{82}$). هذا وتجدر الإشارة إلى أن انتقال معدن داخلي الأوجه الفوليرينات المعدنية Endohedral metallofullerenes (مثل الـــكوبالت Co، والحديد Fe، والنيكل Ni) لم يكن شائعاً مختبرياً، ولكن هذه المعادن هي مواد حفازة (Catalyst) مشتركة في تحضير الأنابيب النانوية بطريقة القوس الكهربائي لكراتشمير هوفمان (KratschmerHuffman electric-arc approach). ولعل إحدى أهم ميزات الأقفاص الكربونية النانوية ذات الـــ 80 ذرة كربون، في الأقل، هو الحجم الداخلي لهذه الأقفاص (0.8 nm ~). وهي حجوم كبيرة تكفي لاستيعاب أربع مجموعات جزيئية ذرية. فعلى سبيل المثال، يمكن للمجموعة الجزيئية Lu_3N أن تكون محتجزة في قفص كربون مكون من 80 ذرة كربون ، $Lu_3N@C_{80}$.

إن لقفص الكربون C_{80} الأخير تناظراً عشريني الأوجه، وهو بشكل جزيئية مفتوحة وغير مستقرة في غياب المجموعة الجزيئية Lu_3N. ولكن المجموعة A_3N تتبرع بستة إلكترونات لتحقيق الاستقرار في قفص الكربون $(Lu_3N)^{+6}@(C_{80})^{-6}$. ويؤدي تعزيز الاستقرار هذا إلى عزل فوليرينات معدنية داخلية الأوجه مختلفة من نوع النتريد ثلاثي المعدن (Trimetallic nitride endohedral metallo-fullerene) $A_3N@C_{80}$ (A = Sc، Y، Gd، Y، Ho ، Er) وكذلك إلى تصنيفه.

هذا ولا يعرف الكثير عن تأثيرات معادن داخلية الأوجه في تفاعل كيمياء الموقع (Regiochemistry) مقارنة بفهمنا عن الفوليرينات الفارغة. وقد فُعِّلت مؤخراً الأوجه

الفوليرينية المعدنية الداخلية لتعزيز قابلية الذوبان في وسط مائي، وخاصة في التطبيقات البيولوجية. من ناحية أخرى تفتقر عائلة $A_3N@C_{80}$ إلى مواقع البيراسيلين [pyracylene (6)]،6 وهي مواقع التفاعل في C_{60} و C_{70}. وتشير النتائج الأولية إلى أن $Sc_3N@C_{80}$ أقل تفاعلا من C_{60} في تفاعلات الإضافة النموذجية، إلا أنه يمكن تفعيله في ظل ظروف مضنية أكثر. فعلى سبيل المثال، تنتج معالجة الــ $Sc_3N@C_{80}$ مع فائض من 3-one– 6،7dimethoxy-isochroman في ارجاع (Refluxing) الناتج 1،2،4–triclorobenzene (انظر الشكل 15.5)، مادة مقربة (Adduct) المبينة مع البنية البلورية المناظرة لها والتي تظهر على اليمين في الشكل 15.5. توضح نتائج هذه الدراسة إمكانية إنتاج متسع من مادة TNT جديدة من الفوليرينات المعدنية التي يمكن أن تحضر بإنتاجية ونقاوة عاليتين. إن الملامح الفريدة للبنية الكيميائية والتفاعلية لهذه الفوليرينات الجديدة ستوفر وبوضوح مسارات الاتجاهات الجديدة في كيمياء العائل – الضيف (Host-guest chemisty). وسيفتح ذلك آفاقاً جديدة لتطوير هذه المواد الفريدة من نوعها في مجموعة واسعة من التطبيقات الإلكترونية، والكهروضوئية، المغنطيسية، والحفازة، والميكانيكية النانوية، والطبية.



الشكل 15.5 مخطط تفاعل ديلز–ألدر (Diels-Alder Reaction Scheme) لتفعيل Sc3N@C80 (إلى اليسار) (من المرجع 4 بإذن من الجمعية الكيميائية الأمريكية). مخطط البنية البلورية لــ Sc3N@C80C10H10O2. إلحظ التوضيب المرتب في الحالة–الصلبة الناتج من تفعيل. البيانات البنيوية من المرجع 5.

3.5 التطبيقات الممكنة Potential applications

لقد كان التقدم نحو تطبيقات الفوليرين والمنتجات التجارية بطيئاً حتى الآن. فقط في الآونة الأخيرة توفرت كميات ماكروية (Macroscopic) من الفوليرين C_{60} ، وكميات أصغر من الفوليرينات الداخلية. ومع ذلك، فإن الإعلان الأخير عن تسهيلات إنتاج

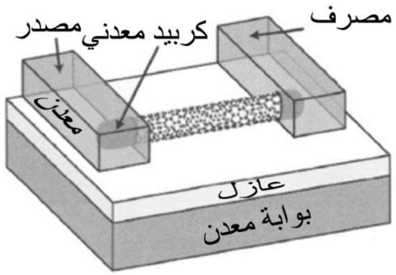
الفوليرين واسعة النطاق في اليابان من قبل شركة ميتسوبيشي، سوف يزيد بدون شك توافر هذه المواد النانوية الرئيسية. وقد خفف من إمكانية التطبيق المبكر للـ C_{60} أو للـ C_{60} المفلور fluorinated ("fuzzyball")، كفئة جديدة من زيوت التشحيم، عدم الاستقرار النسبي لجزيئات $C_{60}F_n$ الأخيرة والتكلفة المرتفعة نسبياً للـ C_{60}. وقد دحض الفائدة المرجوة من خصائص الفوليرين المغنطيسية المستقاة من التقارير الأخيرة عن $[TDNE]C_{60}$، كمادة مغنطيسية عضوية جديدة، تقارير أخرى كانت أقل واعدة. وبالمثل، فإن استخدام جيل جديد من الموصلات أو من الموصلات الفائقة (A_3C_{60}) يبدو أنها باتت تتطلب المزيد من الاستكشافات والتجارب.

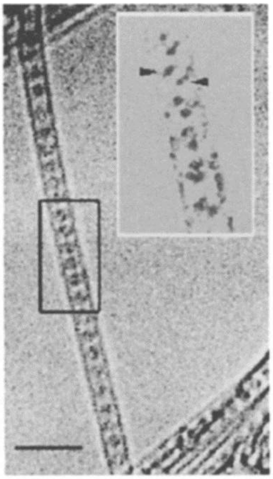
مع ذلك، وكمواد جديدة مهيّأة لمختلف التطبيقات الإلكترونية، والفولتضوئية (Photovoltaic)، وغيرها من التطبيقات الضوئية، فإن الصورة تبدو أكثر واعدة. فالأنابيب الأحادية الجدار (SWNTs)، على سبيل المثال، توفر إطاراً يمكن على أساسه بناء نظم بنى وظيفية على المقياس النانوي من الفوليرينات المقفلة Encapsulated fullerenes، ومن الفوليرينات الداخلية (Endofullerenes أو "peapods ")، كما هو موضح في الشكل 16.5 إلى اليمين للـ $La_2@C_{80}$ المقفل. إن المتغير المهم لخصائص أنبوب الكربــون النانــوي هو انتقال الشحنة وجزيئــات الضيف أنفسهــا، وجزيئات الضيف والأنبوب أحادي الجدار (SWNT). وبإمكان المواد المهجنة التي تظهر تفاعلات خاضعة للسيطرة بين الفوليرين الجزيئي المقفل أو بين الفوليرين الداخلي والأنبوب أحادي الجدار (SWNT) أن تكون المكونات الأساسية من الأجهزة الإلكترونية الجزيئية. وينظر بالفعل إلى هذه المواد النانومترية كمكونات جديدة هامة للبطاريات، وخلايا الوقود، وتخزين الهيدروجين.

لقد نجح العلماء في شركة آي بي إم مؤخراً في تصنيع ترانزستورات ترانزستور التأثير المجالي (Field-Effect Transistors(FETs) القائمة على أنابيب كربون نانوية فردية (انظر أعلى اليسار، والفصل 6)، ويمكن توليف خصائص هذا الجيل الجديد من المواد النانوية باحتجاز الفوليرين والفوليرينات الداخلية، كما هو الأمر في حالة الـــ " peapods " الموضحة أعلاه.

لعل معظم التطبيقات الواعدة ستكون في مجال المستحضرات الصيدلانية الجديدة التشخيصية والعلاجية. فإن شكل الفوليرين الكروي، C_{60} قد يكون مفيداً في التعرف الجزيئي، على سبيل المثال، منع الأنزيم بروتياز (Protease) في فيروس نقص المناعة

البشرية (HIV). بالإضافة إلى ذلك، فقد تبين أن بإمكان الفوليرينات الفوليرينات الداخلية أن تحث ضوئياً عملية تحويل الأكسجين في الجسم الحي (*In vivo*) إلى أكسجين أحادي ذري (Singlet). وإن الأكسجين الأحادي (الذري) معروف جيداً بقدرته على شطر جزيئة الـــ DNA، ومن ثم استخدامه في استهداف خلايا معينة في العلاج الطبي.





الشكل 16.5 جهاز إلكتروني نانوي المقياس موصل بأنبوب نانوي (إلى اليسار). (مستنسخ مع إذن من Ph.Avouris). و$LA_2@C_{80}$ محتجز داخل أنبوب من الكربون أحادي الجدار. a.k.a PEAPODS (إلى اليمين). (مستنسخ مع إذن من D.E. Luzzi).

لقد أعطى الغادولينيوم(*) المحتجز في فيوليرينات داخلية آفاقاً واعدة كعامل تبيان جديد في التصوير بالرنين المغنطيسي. وفي جميع هذه الحالات، اثبتت قدرة أقفاص الكربون على عزل المعدن بكفاءة أكثر عن الأنسجة البيولوجية مزايا متميزة على عوامل التباين الحالية في التصوير بالرنين المغناطيسي. وتمتد هذه الميزة إلى المواد الصيدلانية المشعة. مع ذلك لاتزال، هناك حاجة واضحة إلى طرق جديدة في توظيف وتفعيل الفوليرينات الداخلية لتحقيق أقصى قدر من الخصائص المرغوبة من هذه المواد النانوية الجديدة. يبين الشكل 17.5 فوليرينات هيدروكسيلية داخلية Hydroxylated endofullerene. والهيدروكسيل في الفوليرينات الداخلية يحسن بشكل كبير ذوبانه في الماء.

على الرغم من أن الصناعات الجديدة التي تقوم على تكنولوجيا النانو والفوليرينات الداخلية لا تزال في مهدها، إلا أنه من الواضح أن القطار قد غادر المحطة،

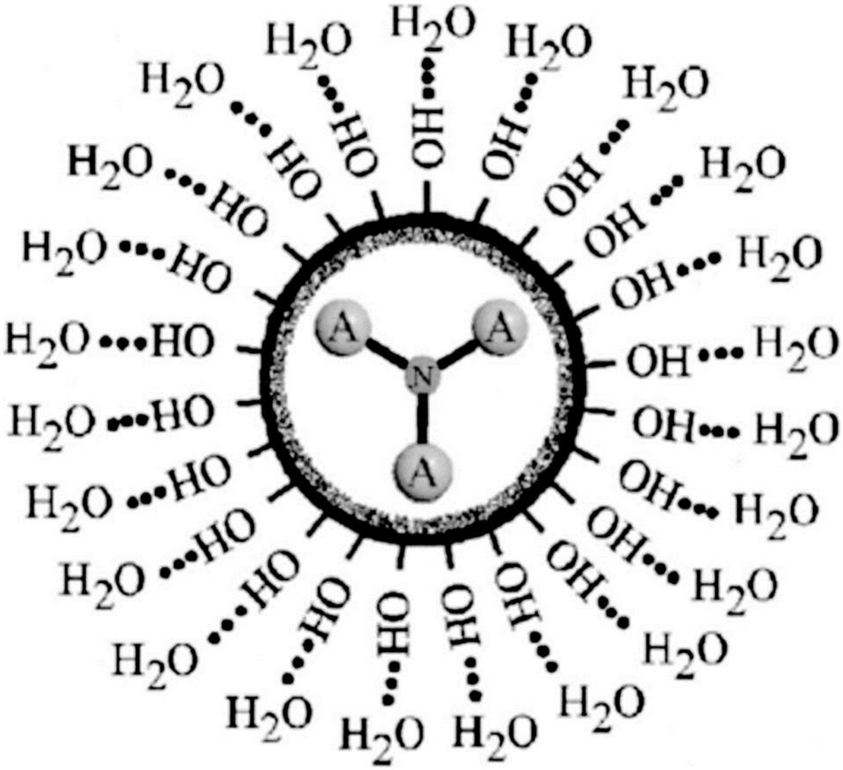
(*) الغادولينيوم (gadolinium): عنصر فلزي (المترجم).

ولكن وجهته لا تزال غير واضحة. وعلينا أن نتذكر أن اكتشاف الفوليرين تم منذ أقل من عشرين عاماً. وكما صرح به البروفيسور كروتو، "بعد خمس مئة سنة من وصول كولمبس إلى جزر الهند الغربية، شق الكربون المسطح طريق الأرض المسطحة."

4.5 لمزيد من المطالعة Further reading

اكتشاف الفوليرينات Discovery of fullerenes

H. W. Kroto, "C_{60}-buckminsterfullerene the Heavenly Sphere that Jell to Earth," *Angewandte Chemie*: vol. 31 (1992), pp. 111-129.



الشكل 17.5 صيغة تخطيطية للفوليرين المعدني الهيدروكسيلي (Hydroxlated endohedral metallofullerene. إضافة مجموعة الهيدروكسيل OH يحسن الذوبانية في الماء.

W. Kraetschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, "Solid C_{60}: A New Form of Carbon," *Nature* (London): vol. 347 (1990), pp. 354-358.
Robert F. Curl and Richard E. Smalley, "Probing C_{60}," *Science, New Series*, vol. 242, no. 4881 (18 November 1988), pp. 1017-1022.

Properties of fullerenes خصائص الفوليرين

P. W. Fowler and D. E. Manolopoulos, *An Atlas of Fullerenes* (Oxford: Oxford University Press, 1995).

Andreas Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Organic Chemistry Monographs (New York: Thieme Medical Publishers Inc., 1994).

The March 1992, *Accounts of Chemical Research* thematic issue on Fullerenes.

T. Akasaka and S. Nagase, *Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters* (New York: Kluwer Academic Press, 2002).

Applications of fullerenes تطبيقات الفوليرين

The May 1999, *Accounts of Chemical Research* thematic issue on Nanomaterials.

The July 1999, *Chemical Reviews thematic* issue on Nanostructures.

Questions مسائل

1. حيث إن أقواس الكربون كانت تستخدم كمصادر إضاءة عالية الشدة (على سبيل المثال، أضواء البحث) ولأكثر من 75 عاماً، ما الذي اختلف عن إجراء القوس الكهربائي لكراتشمر – هوفمان Kratschmer-Huffman الذي وفر إنتاج كميات ماكروية من الفوليرين لأول مرة في عام 1989. أو، لماذا لم تكتشف الفوليرينات حتى عام 1985 من قبل فريق رايس؟

2. بالنسبة إلى الفوليرين C_{60} يوجد نوع واحد من الكربون، ولكن يوجد طولان مختلفان للروابط، في حين، بالنسبة إلى البنزين الهيدروكربوني أحادي الدورة (Monocyclic) البسيط (C_6H_6) هناك فقط كربون واحد فريد من نوعه، وفقط طول رابطة واحد ، إشرح هذه النتائج.

3. ما هي العوامل الهامة في توقع أي من العناصر أو المجموعات العنقودية جزيئية يمكن حجزها في الفوليرينات؟

References المراجع

1. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley," *Nature*: vol. 318 (1985), p. 165.

2. Andreas Hirsch, *The Chemistry of Fullerenes* (New York: Thieme Medical Publishers, 1994).

3. K. M. Allen, W. I. F. David, J. M. Fox, R. M. Ibberson, and M. J. Rosseinsky, in: *Chemistry of Materials*: vol. 7 (1995), p. 764.

4. E. B. Iezzi, J. C. Duchamp, K. Harich, T. E. Glass, H. M. Lee, M. M. Olmstead, A. L. Balch, and H. C. Dom, in: *Journal of the American Chemical Society*: vol. 124 (2002), p. 524.

5. H. M. Lee, M. M. Olmstead, E. B. Iezzi, J. C. Duchamp, H. C. Dom, and A. L. Balch, in: *Journal of the American Chemical Society*: vol. 124 (2002), p. 3494.

6. B. W. Smith, M. Monthioux, and D. E. Luzzi, in: *Nature*: vol. 396 (1998), p. 323.

7. Q. Xie [et al.], in: *Journal of the American Chemical Society*: vol. 114 (1992), p. 3978.

الفصل السادس

أنابيب الكربون النانوية

Carbon Nanotubes

بريان دبليو سميث وديفيد إي لوزّي(*)

قسم علوم وهندسة المواد، جامعة ولاية بنسلفانيا، فيلادلفيا، بنسلفانيا

لم يستحوذ إلا قليل من الجزيئات، على استحسان واهتمام العالم كما استحوذته أنابيب الكربون النانوية. وربما لم يحصل سواها على مستوى الاهتمام العالي هذا منذ اكتشاف جزيئات الشريط الحلزوني المزدوج (DNA). كما إن من المستغرب أن تحظى هذه الجزيئات، رغم كونها غير حيوية (بيولوجية) على وجود فاعل في حقول معرفية أخرى كالفيزياء والكيمياء والتكنولوجيا الحيوية الجزيئية حتى باتت تمثل في نواح كثيرة عصر علوم النانويات. ومع أن ريتشارد فاينمان Richard Feynman كان قد تحدث عن التكنولوجيا النانوية في العام 1959،1 وعرضت شخصيات معاصرة مثل ك اريك دريكسلر K. Eric Drexler مفهوم التصنيع الجزيئي للأجسام، 2 فإن الباحثين الذين دفعوا بهذا الاكتشاف قد جهدوا للمضي قدماً في مجال النانو الفريد من نوعه.

ولكن لماذا كلّ هذا الاهتمام؟ ولعل أحد الأسباب هو أن "الأنبوب النانوي" اسم وصفي : فأنبوب الكربون النانوي هو، في الواقع، أنبوب نانوي حجماً، وبنيته ليست مختفية وراء اسم رمزي من أسماء الاتحاد الحالاتي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC). فبالإمكان لأيٍّ كان أن يتخيل أسطوانة صغيرة، تجعل بطريقة وأخرى مجالاً خفياً، ملموساً ومنتجاً. وأن الاستعارة البصرية هذه تخدم بمثابة قاسم مشترك بين الشخص التقاني وغير

(*) Brian W. Smith and David E. Luzzi, Department of Material Science and Engineering, University of Pennsylvania, PA.

التقاني، وهكذا أصبحت أنابيب الكربون النانوية واحدة من السمات المميزة لتكنولوجيا النانو في الصحافة الشعبية.

السبب الثاني والأكثر أهمية هو أن أنابيب الكربون النانوية رائعة التعقيد في بساطتها. وعلى ما يبدو من بنيتها غير المشوقة صفيحة واحدة من ذرات الكربون ملفوفة في أسطوانة رائعة الكمال، تحوي في طياتها مجموعة من الخصائص والميزات التطبيقية المثيرة، التي لا مثيل لها. سواء كان ذلك متمثلاً بأسلاك جزيئية أو كناقلات لتوصيل جزيئات دواء.. الخ. وعلى كل حال فإن نجومية أنابيب الكربون النانوية في ثورة تكنولوجيا النانو ستبقى مؤمنة.

1.6 التاريخ History

كما هو موضح في الفصلين السابقين، فإن أنابيب الكربون النانوية تنتمي إلى عائلة الفوليرين العائدة إلى الكربون المتآصل (carbon allotropes) . وكما هو الأمر بأخواتها ذات الشكل الكروي، فإنها تتكون كلية من ذرات الكربون المرتبطة تساهمياً لتشكيل قفص مقفل ومحدب.

نشر أول تقرير عن هذه الجزيئات، (جزيء C_{60} بالذات)، في مجلة (Nature) عام 1985[3] من قبل فريق من الباحثين في جامعة رايس. ويشبه الجزيء C_{60} هذا بنية كرة قدم، أو القباب الجيوديسية المتميزة للمعماري بوكمنستر فولر (Buckminster Fuller's geodesic domes)، مما أُسبغ عليه التسمية الشهيرة بـــ "بكمنسترفوليرين" (Buckminsterfullerene). ولقد شرحت بنية C_{60} نظرياً في العام 1970 من قبل إي. أوساوا E. Osawa،[4] إلا أن جائزة نوبل للكيمياء لعام 1996 منحت مناصفة بين المستكشفين من فريق رايس – روبرت كيرل وهارولد كروتو، وريتشارد سمالي لتوصيفهم جزيئة الفوليرين C_{60} عملياً (تجريبياً).

على الرغم من أن أنابيب الكربون النانوية هي فوليرينات حقيقية، إلا أن اكتشافها لم يرتبط مباشرة باكتشاف الـــ C_{60}. وبدلاً من ذلك، فإن لأنابيب الكربون النانوية جذورها في عمليات الترسيب للطور البخاري vapor phase deposition والتحلل الحراري pyrolytic التي بواسطتها تمّت تاريخياً تنمية ألياف الكربون التقليدية. وفي عام 1960 أنتج العالم روجر بيكون (Roger Bacon) من شركة يونيون كاربايد بنى طبقات الغرافيت الأساسية (على سبيل المثال، صحائف الجرافين Graphene sheets)

التي لفّت على شكل لفائف Scrolls ، ودعم اكتشافه مع بيانات حيود وأخرى مجهرية.[5] وبعد ما يقرب من عقدين من الزمن ذكر كل من بيتر وايلز (Peter Wiles)، وجون أبراهامسون (Jon Abrahamson)، وبراين رودس (Brian Rhoades) من جامعة كانتربري أنهم حصلوا على ألياف مجوفة و على أنود الكربون في جهاز قوس تفريغ الشحنة.[6] تتألف هذه الألياف من طبقات ملفوفة من الجرافين متحدة المركز، ومتباعدة عن بعضها البعض بالمسافة التي تفصل عادة بين الطبقات الغرافيتية المعتادة (أي nm 0.34).

ينسب الاكتشاف الفعلي لأنابيب الكربون النانوية لسوميو إيجيما (Sumio Iijima) خلال عمله في شركة NEC في العام 1991، الذي وفر حل صارم بنيوي للألياف المُصنعة بواسطة قوس التفريغ التي تحمل شبهاً لتلك التي صُنِّعت في كانتربري. وفي مقال نشر في Nature [7]، وصف إيجيما " أنابيب ميكروية حلزونية من الكربون الغرافيتي" ذات أقطار خارجية من 4 nm إلى 30 nm وأطوال تصل إلى 1 µm. وبسبب شكلها متحد المحور المشابه لطريقة التغليف الروسية، سرعان ما أصبحت تعرف باسم أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران (Multiwall Carbon Nanotubes– MWNTs). بعد ذلك، وفي العام 1993 نشر إيجيما وزملاؤه (Iijima [et al.]) وبيتون وزملاؤه (Bethune [et al.]) في تقرير لهم أنهم حصلوا على ألياف مماثلة، يتألف كل منها من أسطوانة واحدة فقط من الجرافين بقطر 1.37 nm[8,9]. لقد كان لظهور ما يسمى بأنابيب الكربون النانوية أحادية الجدار (SWNTs) بمثابة سفر التكوين الحقيقي لعلم النانويات التطبيقية الحديث.

ملحوظة : من المعتاد في الأدبيات العلمية، حذف "C" من اللفظة الأوائلية (Acronym) التي تشير إلى أنابيب الكربون النانوية، فعلى سبيل المثال، يشير المختصر "SWNT" ضمناً إلى أنابيب الكربون النانوية أحادية الجدار، رغم أنه لا يحتوي على C. ولكن بسبب وجود أنواع أخرى من الأنابيب النانوية بالفعل، فإن قرينة الكلام في الاستخدام اللفظي مهمة.

2.6 البنية الجزيئية وفوق الجزيئية
Molecular and supermolecular structure

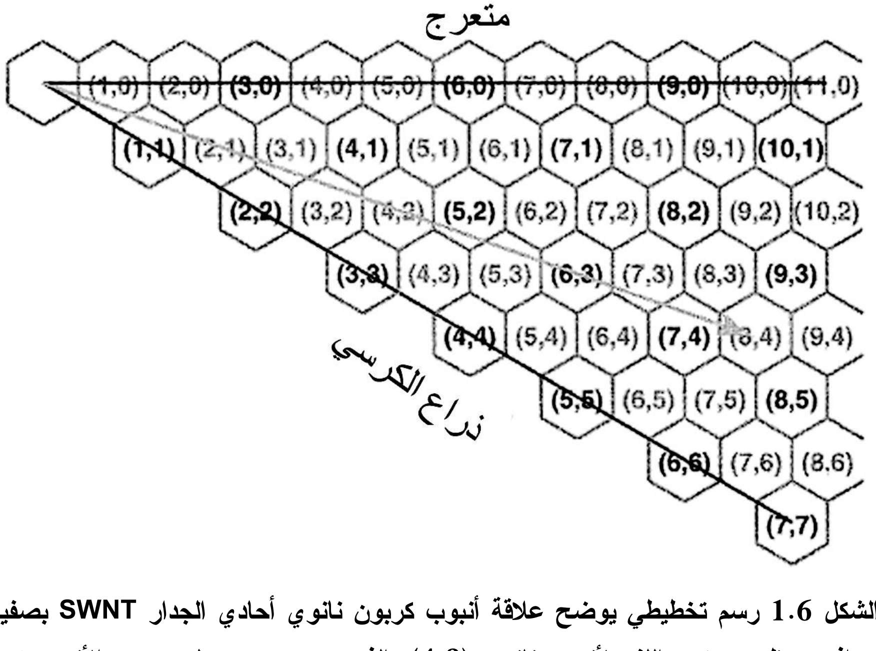
تستمد البنية الأساسية لأنابيب الكربون النانوية أحادية الجدار SWNT ولأنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران MWNT على حدٍّ سواء من صفيحة جرافين مستوية (Planar graphene sheet). وتتألف صحيفة الغرافين المعزولة من ذرات كربون

sp^2مهجنة ومرتبة بتناظر مجاميع نقاط D_{6h} . وينتج من تراكب (Overlap) المدارات p_z غير المهجنة مقادير π معقدة فوق وتحت المستوي الذي يحتوي على الذرات، الذي يتعلق بقابلية التحرك العالية للإلكترونات وبالتوصيل الكهربائي العالي للجرافين.

يمكن تخيل SWNT على أنها صفيحة ملفوفة بشكل أسطوانة بدون خط لحام (Seamless). وهناك العديد من الطرق التي يمكن بواسطتها تحقيق هذا النوع من اللف (Wrapping) – من حيث المبدأ، يمكن ضم نهايتي أي نقطتين متكافئتين بلورياً في صفيحة الجرافين لتشكل بمجموعها الأنبوب النانوي. وأن أي متجه $\vec{c}$ لهذه النقاط هو مزيج خطي لمتجهي نقاط الربط $\vec{a}_1$ و $\vec{a}_2$ ويمكن توصيف ذلك بالمعادلة :

$$\vec{c} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 . \qquad (1.6)$$

حيث يقدم المؤشران الصحيحان (m ، n) وصفاً بلورياً كاملاً للأنبوب. يتبين ذلك تخطيطياً في الشكل 1.6.



الشكل 1.6 رسم تخطيطي يوضح علاقة أنبوب كربون نانوي أحادي الجدار SWNT بصفيحة جرافين. يظهر، متجه اللف لأنبوب نانوي (4،8)، الذي هو عمودي على محور الأنبوب كمثال هنا. وتظهر مؤشرات الأنابيب المعدنية باللون الداكن. إن جميع الأنابيب الأخرى هي أنابيب شبه موصلة.

إن العديد من أقطار الأنابيب المختلفة والكيراليتية(*) Chiralities (تماثل في كل من اليد اليسرى واليمني) (Both left- and right-handed enatiomers) ممكنة، وعلى الرغم من أن للأنبوب النموذجي قطر 1.5~nm. الحظ بأن التماثل (Chirality) يسمى أحياناً الحلزنة (Helicity) لأنه في بعض الحالات، تتبع الروابط كربون - كربون بطريقة منهجية يؤدي إلى مسار حلزوني يلتف حول الأنبوب.

بالطبع، هناك قيود على أنواع الأنابيب التي يمكن أن توجد. إن لف الجرافين في أسطوانة يشوّه اتجاه المستوى المفضل للمدارات الجزيئية الثلاثة المتكافئة sp^2 المتموضع عند كل ذرة كربون. هناك طاقة انفعال (Strain energy) مرتبطة بهذا التشويه، ويصبح كلٌّ نصف قطر تقوس صغير غير مواتٍ من حيث الطاقة لكي يعمل على لف صفيحة الجرافين. لهذا السبب، نلاحظ أن الأنابيب النانوية أحادية الجدار SWNTs ذات القطر أقل من حوالى 1 nm تكون أقل شيوعاً، وعادة تكون الأنابيب الأكبر أكثر استقراراً من الأنابيب الأصغر. وهنالك نوعان من الأنابيب غير الكيرالية (Achiral)، هي الأنابيب (n, 0)و (n, n). وتسمى أحياناً بـــ "الأنابيب المتعرجة" أو "ذراع الكرسي"، على التوالي، وذلك بسبب تشكيلات روابط كربون-كربون على طول اتجاه متجه اللف $\vec{c}$. والحقيقة أن لمبدأ خاصية البنية (Structure-property) لعلوم المواد، دوراً في تحديد نوعية اللف لــ SWNT، وكذلك للكثير من خصائصه. على سبيل المثال، كما هو مبين أدناه، بعض الأنابيب النانوية تكون معدنية، في حين أن البعض الآخر نصف موصلة. إن هذه الصفات الإلكترونية المختلفة SWNTs مشار إليها أيضاً في الشكل 1.6. حتى الآن، لم يتم تركيب أنابيب نانوية ذات قطر أحادي التشتيت (Monodisperse) أو كيراليتي أحادي التشتيت. ويتوقع إنتاج نموذج تركيبي يكون نطاق قطره 1.4 ± 0.5 nm ، على الرغم من أن هذه الأرقام تتغير بشكل كبير اعتماداً على موسطات النمو (Growth parameters) .

(*) جزيء مراون (كيرال) Chiral molecule وهو نوع من الجزيئات التي تفتقد إلى سطح داخلي تماثلي (Internal Symetric Plane)، وبالتالي له صورة معكوسة غير متطابقة. إن ميزة كيرالي للجزيئات ناتجة في معظم الأحيان من وجود ذرة كربون غير متماثلة (Enantiotrophy). ومراون مصطلح عام يستخدم لوصف جسم لا يمكن مطابقته مع صورة له من المرآة. في الكيمياء، تطلق لفظة كيراليتي على الجزيئات. وتسمى صورتا المرآة لجزيئين مراونين متبلورين بالمضادين (Enantiomers)، أو إيزوميرين بصريين. غالباً ما يتم تعيين الأزواج المتبلورة المضادة باسم "اليد اليمنى" و"اليد اليسرى".

قد تتكون الـــ SWNTs المثالية من عدة مئات من النانومتر طولاً (النسبة الباعية أو نسبة الوجاهة (Aspect ratio) هي حوالى 1000) وهي مقفلة عند كلا الطرفين بغطاءين نصف كرويين، كل منهما يشكل من خلال إدخال ستة عيوب خماسية في شبكة الجرافين السداسية.

إن نصف جزيء C_{60} تمثله القلنسوة الصحيحة للأنبوب النانوي (5,5)، وإن لقلنسوات الأنابيب الأكبر بنى مماثلة. وإن لذرة الكربون التي تنتمي إلى حلقات الأشكال الخماسية طاقة انفعالية (Strain energy) أكبر من طاقة تلك المنتمية إلى حلقات سداسية فقط، ولهذا الأمر عواقب مهمة بالنسبة إلى الاستقرار الكيميائي للأنابيب النانوية. وفي الواقع، فإن طاقة الخماسي ذو ترابط sp^2 عالية بحيث تلبي الفوليرينات دائماً وتقريباً قانون الخماسي المعزول (Isolated Pentagon Rule)، الذي تم وصفه في الفصل الرابع.

من المهم أن يُسأل متى يكون لـــ SWNT كمالاً بنيوياً (Structural perfection) والجواب المتوقع هو في الجزيئات الأصغر. وبالوقت الذي يُدّعى ذلك في بعض الأحيان إلا أنه يجب أن يأخذ بالاعتبار وبعناية تأثير الانتروبي. أي عيب (على سبيل المثال، تكافؤ الشبكة) يحتوي على توازن في التركيز يعتمد على طاقة الخلل ودرجة الحرارة[أ]. ومع أنها تختلف اختلافاً كبيراً، فإن طاقات الاختلاف تكون عادة في حدود 1 eV. وأن تركيز هذه الاختلافات يزول قليلاً عند 300 K لكنه قد يصل إلى بضعة أجزاء في المليون ppm عند 1000 K. بما أن الـــ SWNT قد يشمل أكثر من 100000 ذرة كربون إفرادية، فإنه من المرجح أن يحتوي على كثافة عيوب (حوالى العشرات) عند درجات الحرارة العالية. مع ذلك، فمن المشكوك فيه أن لمثل كثافة العيوب الصغيرة هذه أثراً ملموساً على خصائص الأنبوب. وهنالك عيوب أكثر كارثية كالأنابيب الممزقة جزئياً (Partially severed tubes) التي يكشف عنها في المواد الخام أحياناً، ويمكن أن تعزى إلى أخطاء عشوائية (Stochastic) تحدث أثناء التركيب (Synthesis) .

إن الـــ π المعقد غير المتموضع Delocalized π complex للأسطح الداخلية والخارجية لجدار الأنبوب النانوي يعني بسهولة أن الأنابيب النانوية تخضع لعزوم ثنائية القطب (Dipole moments) مستحثة ومتقلبة. وهي بالتالي، تظهر التصاق ممتاز بطاقة فان دير وولز van der Waals لجزيئات أخرى ومع بعضها البعض. هذه

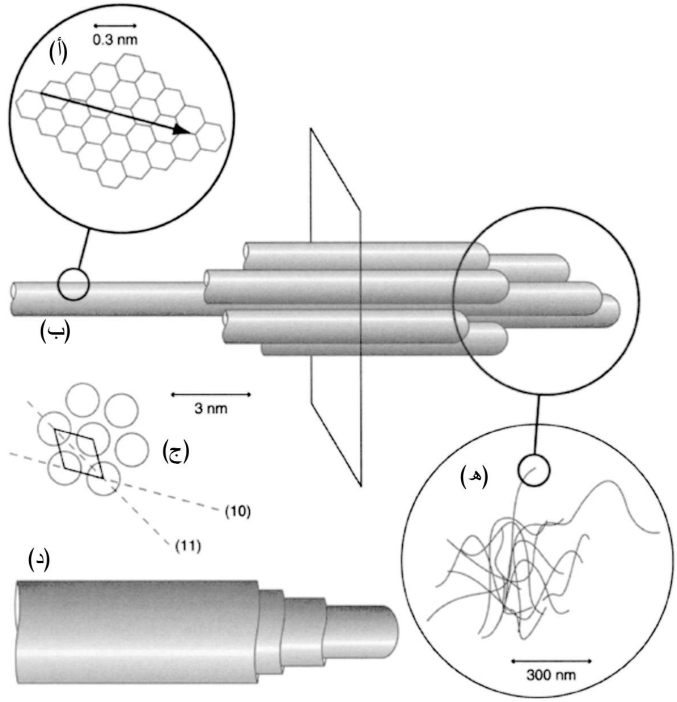
[أ] يمكن أن تكون مشتقة من تعريف بولتزمان للأنتروبي الإحصائية.

الألفة (Affinity) تنتج في التجميع التلقائي للـ SWNTs في حزم بلورية، التي تسمى عادة بـ "الحبال" (Ropes) . وتكون الحبال في معظم الأحيان هي التشكيل الجسيمي (Gross morphology) المتوقع للـ SWNTs عندما يتم استردادها من مفاعل التركيب. قد تحتوي الحبال على بضع مئات من الأنابيب النانوية المكتلة (Agglamerated nanotubes)، وإن لمقاطعها العرضية في بعض الأحيان أشكالاً غير منتظمة. وقد تم تحديد توضيب (Packing) هذه الأنابيب بواسطة حيود الأشعة السينية فبينت على أنها ثلاثية مع موسط شبكي (Lattice parameter) من أنابيب نانوية ذات قطر ~ 1.4 nm إلى 1.7 nm [10,12] على الرغم من أن عيوب التوضيب شائعة، إلا أنه لا يمكن اعتبار الحبال حتى الصغيرة منها، على أنها بلورات مثالية. وإنما فقط الأنابيب بأقطار مماثلة تساعد في البلورة[(*)] (Cocrystallize) ، مما يوحي بأن توضيب الـ SWNTs التركيبية، يعتمد على الاعتبارات الديناميكية الحرارية (Thermodynamics) خلال النمو و/أو التجميع بقدر اعتماده على حركية التشابك (Kinetics of entanglement) . وعلى الرغم من هذه الحقيقة، فإن التوزيع الكيراليتي (Chirality distribution) داخل حبل معين يمكن أن يكون عريضاً. إن الاتجاه المتوازي للأنابيب في حزمة يعظم من المساحة البينية التي عليها يمكن لقوى فان دير وولز أن تعمل ، مما يسفر عن بنية من ناحية الطاقة مستقرة . إن توريق (Exfoliating) وفك (Untangling) هذه الحبال يشكل عقبة شاقة، كما كتابة هذه السطور، تقف في طريق استخدام الجزء الأكبر من الـ SWNTs. يلخص الشكل 2.6 البنى الجزيئية وفوق الجزيئية (Supramolecular) التي نوقشت.

إن الأنابيب النانوية متعددة الجدران (Multiwall nanotubes) هي أساساً أنابيب نانوية أحادية الجدار (SWNTs) ولكن بأحجام مختلفة شكلت في تشكيل أحادي المحور (Coaxial configuration) ، ومع أن قطر الـ MWNTs هو عادة عشرات النانومترات، فإن التباعد بين القواقع الطبقية في الاتجاه الشعاعي للأنابيب الأسطوانية النانوية يقرب من 0.34 nm ، التي تتوافق مع المحور-*c* (*c*-axis) الفاصل بين طبقات الغرافيت الجسيمي (Bulk graphite). ليس هناك بالضرورة ارتباط (Correlation) بين متجهات اللف للقواقع الفردية التي تؤلف MWNT، وإن كان في بعض الحالات قد تم العثور على اختلاف منهجي في الكيراليات (Chiralities) لطبقات متعاقبة.[7] ويتناقض ذلك

(*) تشارك التبلور cocrystallize أن يتبلور بشكل آني مع مادة أخرى (المترجم).

بشكل ملحوظ مع الأنابيب النانوية BN متعددة الجدران Multiwall BN nanotubes ، الأمر الذي شكل قواقع متداخلة من الأنابيب النانوية مع كيراليتي متطابقة ناتجة من بنية طفيفة التجعيد لكل قوقعة فردية.



الشكل 2.6. توضيح للبنى الجزيئية وفوق الجزيئية المرتبطة بالأنابيب النانوية في ثلاثة مقاييس طول مختلفة. (أ) يبين لف صفيحة الجرافين في أسطوانة SWNT بدون تلحيم. (ب) و (ج) تظهران تجميع الـــ SWNTs في حزم فوق جزيئية. نظرة مقطعية مستعرضة في (ج) تبين أن للحزم تماثلاً ثلاثياً. (د) أنبوب MWNT، أنبوب نانوي آخر متعدد الأشكال Polymorph يتألف من SWNTs متداخلة وأحادية المحور. (هـــ) عند نطاق الجزيئات الماكروية، حزم معقدة من الـــ SWNTs.

3.6 الخصائص الجوهرية للأنابيب النانوية أحادية الجدار الفردية

Intrinsc properties of individual single wall carbon nanotubes

تمتلئ الأدبيات العلمية بالمخطوطات الموثقة للسلوكيات الملاحظة والنظرية للأنابيب النانوية ولتجميعاتها فوق الجزيئية Supramolecular. وإن الكم الهائل من العمل الذي أنفق لوصف هذه المواد يرجع جزئياً إلى الصعوبة في عمل قياسات دقيقة على

المواد نانوية المقياس، وجزئياً أيضاً إلى الإمكانات الهائلة الواردة في هذه الخصائص. والمعروض هنا في هذا السياق لمحة عامة عن أهم الجوانب وثيقة الصلة في هذا الموضوع الكبير. لم يتم تضمين مجموعات الأنابيب (Nanotube ensembles) (من وصلات، وحزم، و MWNTs) لأن مناقشة التفاعلات بين الأنابيب والطبقات ذات الصلة، والطبقات البينية هي خارج نطاق هذا الفصل. وكذلك لأسباب مماثلة، لم يعالج تأثير عيب البنى في خصائص النقل. علماً بأن ذلك لم يؤثر في أهمية فهم خصائص الـــ SWNTs الفردية، لأنه من هذه تستمد أكثر السلوكيات المعقدة. كما أن بعض من الخصائص المميزة للـــ SWNTs تظهر في الجدول 1.6.

الجدول 1.6 خصائص منتقاة لأنابيب كربون نانوية أحادية الجدار (تدل النطاقات إلى انتشار القيم الشائعة)

1-2 nm	Typical diameter	قطر نموذجي
100-1000 nm	Typical length	طول نموذجي
0 eV/ ~ 0.5 eV	Intrinsic bandgap (metallic/semiconducting)	فجوة نطاق (معدني/نصف موصل)
~ 5 eV	Work function	دالة الشغل
10^{-4}-10^{-3} Ω cm/10 Ω cm	Resistivity, 300 K (metallic/semiconducting)	المقاومية، 300 كلفن (معدني/نصف موصل)
10^{7}-10^{8} A cm^{-2}	Current density	كثافة التيار
10-1000 mA cm^{-2}	Typical field emission current density	كثافة التيار في انبعاث مجال نموذجي
~ 20 km s^{-1}	Longitudinal sound velocity	سرعة الصوت الطولية
20-3000 W m^{-1} K^{-1}	Thermal conductivity, 300 K	الموصلية الحرارية، K 300
200 μV K^{-1}	Thermoelectric power, 300 K (bulk sample)	القدرة الحرارية الكهربائية K 300، (عينة جسيمية)
1000-3000 GPa	Elastic modulus	معامل المرونة

1.3.6. الخواص الكيميائية والفيزيائية

Chemical and physical properties

بسبب الطبيعة غير القطبية لروابطها، فإن أنابيب الكربون النانوية غير قابلة للذوبان في الماء. وينبع هذا النفور (الكره) من الماء (Hydrophobicity) من كل من "الأنتالبي" الأكثر موجباً في تشكيل روابط هيدروجينية ضعيفة بين الماء والأنبوب أحادي الجدار (SWNT) مقارنةً بالروابط الهيدروجينية القوية بين ماء–ماء، ومن انخفاض "أنتروبي" جزيئات الماء على سطح الــ SWNT غير القطبية. يمكن صنع أنابيب SWNTs لتشكيل معلقات (Suspensions) مستقرة في بعض المذيبات العضوية مثل التوليوين (Toluene) ، وديميثيل فورماميد (Dimethyl formamide DMF)، ورباعي الهيدروفوران (Tetrahydrofuran THF)، لكنها عموماً غير قابلة للذوبان في أي وسيط بدون تعديل كيميائي أو المعاملة مع خافض للتوتر السطحي (Surfactant)(*). تخضع الأنابيب النانوية لقواعد كيمياء الكربون، مما يعني أنه يمكن أن تعمل تساهمياً (Covalently functionalize). وفي حين أنها ليست نشطة كيميائياً بشكل خاص، إلا أنها (الأنابيب SWNTs) تستجيب بشكل جيد للأحماض القوية وللمؤكسدات الكيميائية الأخرى التي يعتقد أنها تضيف مجاميع وظيفية فعّالة (مثل، مجموعات الهيدروكسيل والكربوكسيل) إلى الجدران الجانبية. للأنبوب وكذلك تحقيق فلورة (Fluorination) جيدة لهذه الجدران. توفر تفاعلات الاستبدال اللاحقة مع الألكيليثيومات Alkyllithiums أو كواشف جريجنارد (Grignard reagents) ، على سبيل المثال، بعدئذٍ طريقاً للاشتقاقات (Derivatization) أكثر تعقيداً. وكما يمكن توقعه فإن القلنسوات شديدة التفعل في نهايات الــ SWNTs تحتوي على ذرات كربون هي الأكثر تفاعلاً، كما إن الــ SWNTs ذوات القطر الأصغر تكون أكثر تفاعلاً من ذوات القطر الأكبر.

إن حقيقة كون كل ذرة كربون على الأنبوب النانوي يطالها كلٌّ من المحيط الكيميائي الداخلي والخارجي للأنبوب، تحدد ماهية ونوعية الاشتقاق (Derivatization). وبهذه الطريقة يكون، لــ SWNT نسبة مساحة/حجم جيدة على أن يستبعد حجم التجويف (lumen) (لأنه لا يحتوي على ذرات تابعة للجزيء). وعندما تقرن بخصائص الامتزاز

(*) العوامل الخافضة للتوتر السطحي (Surfactants) هي مركبات تخفض من شدة التوتر السطحي لسائل، أو من الشد السطحي البيني، بين سائلين، أو بين سائل ومادة صلبة (المترجم).

الفيزيائية (Physisorption) الممتازة لــ فان دير وولز van der Waals، فإن هذه السمة تجعل الأنابيب النانوية مرشحاً طبيعياً لتنقية الغاز، وللتحسس، ولتطبيقات تخزين الطاقة. وستناقش بتفصيل أكثر في الفصل التالي التفاعلات التساهمية وغير التساهمية الخاصة بأنبوب الكربون النانوي.

تُظهر الــ SWNTs استقراراً حرارياً ممتازاً في أجواء خاملة. وهي تلّدن Annealed بشكل روتيني في الخواء عند درجات حرارة تصل الى 1200 درجة مئوية، وبإمكانها الصمود في درجات حرارة تزيد على 1500 درجة مئوية، وإن كان في الحالة الأخيرة ذكرت إمكانية التحام أنابيب صغيرة عديدة من SWNTs إلى أنابيب أكبر قطراً. فكما الغرافيت، تحترق الأنابيب النانوية عند معالجتها حرارياً في الهواء أو في بيئة مؤكسدة مماثلة. وتحترق الأنابيب صغيرة القطر عند درجات حرارة أقل من الأنابيب ذات القطر الأكبر نظراً إلى الاختلاف في طاقة الانفعال (Strain energy). وتُظهر البيانات الحرارية الوزنية (Thermogravimetric) أن الــ SWNTs النموذجية تحترق في مدى 450–620 درجة مئوية.

2.3.6. الخصائص الإلكترونية Electronic properties

1.2.3.6. بنية الحزم الإلكترونية Electronic band structure

على الرغم من أن التركيب الكيميائي لجميع أنابيب الكربون النانوية هو في الأساس نفسه، لكن أنابيب SWNTs لا تكون ملفوفة بشكل متماثل. ولهذا السبب، من المنطقي أن نفكر في أنابيب نانوية ليست كجزيئات فردية، ولكن بدلاً من ذلك كفئة كاملة من الجزيئات القادرة على امتلاك خصائص لا تعد ولا تحصى. ويتجلى هذا بوضوح من خلال خصائص SWNTs الإلكترونية.

ترتبط الخصائص الإلكترونية لجزيء ذي حالات طاقة منفصلة (Discrete energy states) بقوة بالفجوة بين أعلى مدار جزيئي مأهول (HOMO) وأدنى مدار جزيئي غير مأهول (LUMO). وأن التناظر (Analog) لمادة الحالة الصلبة هو شكل من تشتت الطاقة بالقرب من مستوى فيرمي (Fermi level). الآن تخيل تكوين SWNT عن طريق أخذ ذرات كربون فردية sp^2 مهجنة وتجميعهم مع بعضهم البعض تدريجياً بإضافة

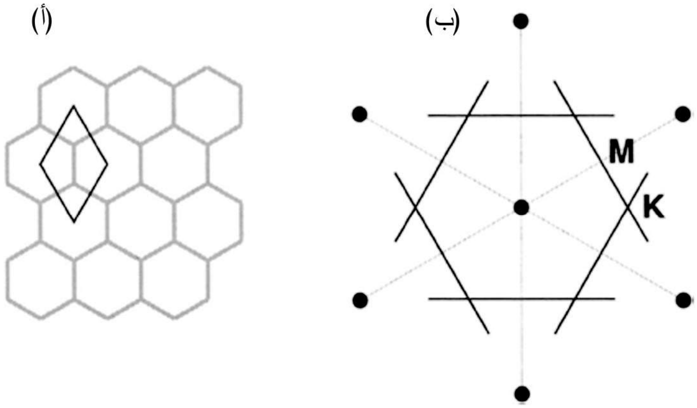
واحد كل مرة. وعندما لا يوجد سوى ذرتين، تكون الحالتان HOMO و LUMO هما المداران الجزيئيان π و *π اللذان ينتجهما تداخل مدارات p_z الذرية. وبإضافة المزيد من الذرات، تنقسم هذه الحالات نتيجة لمبدأ الاستبعاد(Exclusion Principle) . لـــ SWNT ذرات فردية كثيرة، وعليه فإن هذا الانقسام سيصبح واسع النطاق. وبهذه الطريقة، ينتج تداخل (Overlap) مدارات p_z نطاقي HOMO و LUMO ، أي النطاقين π و *π، المفصولين بمستوى فيرمي. وهكذا، فإن مدارات p_z تعد الأكثر أهمية في تحديد الطابع الإلكتروني للأنابيب النانوية. (أما النطاقان σ و *σ اللذان تم تشكيلهما عن طريق تقسيم المدارات الجزيئية sp^2، فإنهما يكمنان بعيداً تحت وفوق مستوى فيرمي ولا يؤثران فيه، كما أن اختلاط المدارين σ و π ضئيل الاحتمال، ويمكن بالمثل حذفه).

يمكن لحسن الحظ، الحصول بسهولة على بنية نطاق لـــ SWNT من اشتقاق بسيط للميكانيكا الكمومية التي تبدأ مع المدارات p_z لصفيحة الجرافين المستوية، والطريقة هي في جوهرها منهجية كل من Saito[13] و Hamada[14]. وتعتمد عملية حسابية ضيقة (تستبعد عادة تفاعلات متعددة الجسم Multi–body interactions وتفترض اختلاط الدالات الموجية Wavefunctions المجاورة والأقرب فقط) تطبق على هذه المدارات وتعطي البعد الثنائي لتشتت الطاقة حول مستوى فيرمي:

$$E_{2D}(\vec{k}) = \pm\gamma_0 \sqrt{1+4\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right)\cos\left(\frac{k_y a}{2}\right)+4\cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)} \qquad (2.6)$$

حيث γ هو أقرب تكامل متداخل (Overlap integral) مجاور، و k_x و k_y هما مكونان لمتجه موجة (Wavevector) الإلكترون $\vec{k}$، و $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$.وتعتبر تفاصيل هذه المعادلة أقل أهمية بكثير من آثارها الوصفية (Qualitative implications) . في مخطط المنطقة المخفضة، ينتظم تشتت الطاقة إلى منطقة بريلوين Brillouin الأولى للجرافين، الذي يظهر في الشكل 3.6 منسوباً إلى وحدة خلية. يُظهر التشتت نفسه في الشكل 4.6، حيث رُمِّزت نقاط التماثل العالية بـــ K, M, Γ . بما أنه يوجد إلكترونان π في كل وحدة خلية (سداسية) من الجرافين، لذلك يكون النطاق الأدنى π ممتلئاً تماماً. ونطاق π مماسي لنطاق *π عند كل نقطة K. ذلك يعني أن مستوى فيرمي موجود عند الانحلال (Degeneracy) بين الحد الأقصى لنطاق التكافوء والحد الأدنى لنطاق

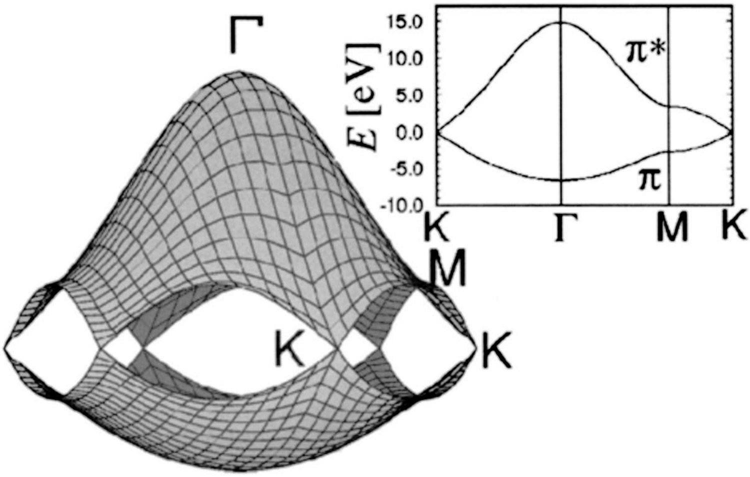
التوصيل، حيث تكون كثافة الحالات عند مستوى فيرمي صفراً. ولهذا السبب، يعتبر الجرافين نصف معدني.



الشكل 3.6 (أ) وحدة خلية من الجرافين، و(ب) الشبكة المتبادلة Reciprocal lattice المقابلة وبناء منطقة بريلوين Brillouin بواسطة أسلوب المنصِّف bisector العمودي. الأبعاد ليست بمقياس موحد، ولكن يحافظ على التموقع بين شبكة حقيقية وشبكة متبادلة. المواقع المهمة داخل منطقة بريلوين هي Γ في مركز المنطقة، و K في منطقة الزاوية، و M في منتصف حافة المنطقة.

تُضمَّن هذه المعالجة شرط الحد الدوري (Periodic boundary) المعتاد لبورن–فون كرمان Born–Von Karman، $\vec{k}\cdot\vec{r}=2\pi j$ حيث $\vec{r}$ هو متجه انتقالية الشبكة (Lattice translation vector) و j هو عدد صحيح. هذا ويعطي تباعد حالات-k في اتجاه الفضاء المتبادل Reciprocal space direction وبشكل موازٍ لــ $\vec{r}$ بالمعادلة:

$$\frac{dk_r}{dN}=\frac{2\pi}{|\vec{r}|} \qquad (3.6)$$



الشكل 4.6 سطح تشتت الجرافين ثنائي الأبعاد بالقرب من مستوى فيرمي. نطاقا التكافؤ والتوصيل هما مماسان عند كل نقطة K. (من المرجع 48 بإذن من الجمعية الفيزيائية الأمريكية).

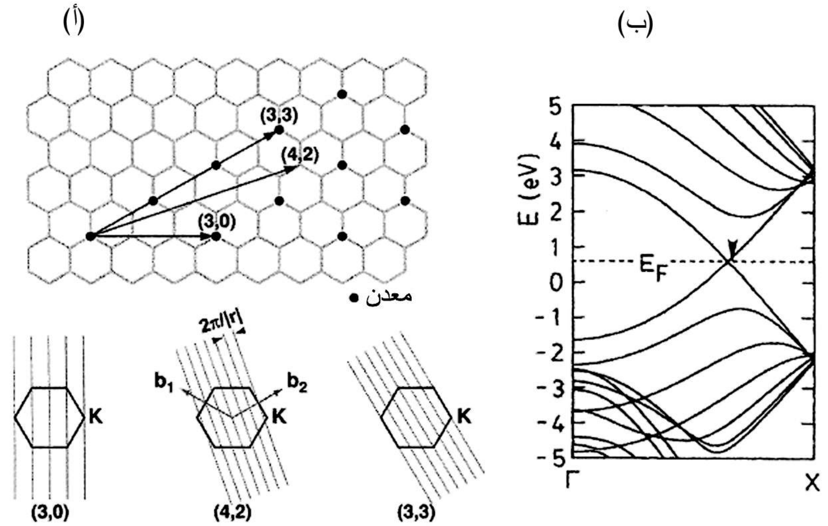
تشير N إلى عدد الحالات، لذلك تخبرنا المعادلة 6-3 عن التغير في k لكل تغير في N، في بعد واحد. وبحسب الفرضية أن صفيحة الجرافين تمتد إلى ما لا نهاية، فإن أكبر $|\vec{r}|$ مسموح به هو أيضاً لانهائي، لذلك فإن الحالات k متباعدة بتقارب لانهائي من بعضها البعض (Infunitly close together) في أي اتجاه. وبذلك، يسمح لحالات متصلة (Continuum) في منطقة بريلوين Brillouin الأولى من الجرافين فقط.

تخيل تقطيع ألـ SWNT إلى شرائح موازية لمحوره بحيث يمكن بسطه (Unrolled) ليعطي شريط مستمر ومنبسط. سيشبه هذا الشريط صفيحة جرافين ممتدة لا نهائية على طول اتجاه المحور، ولكنها صفيحة محدودة (Finite) على امتداد متجه التفافها. لهذه الحالة الأخيرة، يصبح شرط الحد الدوري: $\vec{k}\cdot\vec{c}=2\pi j$. بما أن $|\vec{c}|$ ليست سوى بضعة نانوميترات، لذا تشير المعادلة (3.6) إلى أن $dk_c/dN >> 0$. تُشكل حالات-k متصلة (Continuum) على طول محور الأنبوب، ولكنها منفصلة (Discrete) على طول $\vec{c}$.

يتبع هذا مباشرة أن حالات k – لـــ SWNT المسموحة مقتصرة على خطوط داخل منطقة بريلوين Brillouin الأولى من الجرافين، وأن هذه الحالات تقع موازية لمحور الأنبوب منفصلة عن بعضها البعض من خلال dk_c/dN. يتم الحصول على طاقة التشتت عن طريق تحديد المعادلة (2.6) لتقتصر على حالات-k فقط. وهنالك أمثلة وردت في

الشكل 5.6. على الرغم من ظهور الخطوط متقطعة في مخطط منطقة الاقتصار، ولكنها في الواقع مستمرة عند مشاهدتها في مخطط المنطقة الممتدة.

كما هو مبين في الشكل 4.6، توجد فجوة بين النطاقين π و *π للجرافين في كل مكان ما عدا نقاط *K* من منطقة بريلوين (Brillouin). وتعني ذلك أنه سيكون للـــ SWNT فجوة نطاق ما لم تكن $\vec{K}$ (المتجه الذي يربط *Γ* و *K*) متجه موجة (Wavevector) مسموحاً به.



الشكل 5.6 (أ) متجهات اللف وحالات-k المسموحة لـــ (3،0) (المتعرج)، (4،2)، و (3،3) (ذراع الكرسي) SWNTs. يسمح للانحلال عند نقطة K فقط للأنبوبين (3،0) (3،3)، اللذين يتصرفان كمعدن. الأنبوب (4،2) لا يحتوي الانحلال، لذلك له فجوة نطاق. لاحظ أن خطوط حالات-k المسموحة متعامدة مع متجه اللف لكل أنبوب. (من المرجع 49 بإذن منAnnual Reviews) (ب) بنية النطاق لـــ SWNT (6،6). إن وجود العديد من تداخل الأنطقة الفرعية هو نموذجي بالنسبة إلى الـــ SWNTs. (من المرجع 14 بإذن من الجمعية الفيزيائية الأمريكية).

لمعرفة أي أنابيب لها حالات-*k* مسموحة عند نقطة *K*، بكل بساطة أدرج $\vec{K}$ في شروط حدود الدورية على طول المحيط:

$$\vec{K} \cdot \vec{c} = 2\pi j \qquad (4.6)$$

بدلالة المتجهات الشبكة المتبادلة، $\vec{K} = (\vec{b}_1 - \vec{b}_2)/3$. لتقييم $\vec{K} \cdot \vec{c}$ ، نستدعي تعريف الشبكة المتبادلة : $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$. هكذا:

$$\begin{aligned} \vec{K} \cdot \vec{c} &= \left(\frac{\vec{b}_1 - \vec{b}_2}{3} \right) \cdot (n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2) \\ &= \frac{n}{3} \vec{b}_1 \cdot \vec{a}_1 - \frac{m}{3} \vec{b}_2 \cdot \vec{a}_2 \\ &= \frac{2\pi}{3} (n - m) \end{aligned} \tag{5.6}$$

لاحظ أن حدود (Terms) التصالب تختفي لأن $\delta_{12} = \delta_{21} = 0$ بتعويض (5.6) في (4.6) يعطي $(n-m) \bmod 3 = 0$. ذلك هو المعيار لكي يحصل SWNT على حالات-k مسموحة عند نقطة K. سوف تكون جميع الــ SWNTs الأخرى أنصاف موصلات مع وجود فجوة في حدود 0.5 eV.

ولكن هل الأنابيب التي تلّبي هذه القاعدة هي معدنية ؟ للإجابة عن هذا السؤال، يجب علينا النظر في انحناء جدار الجرافين. هذا ويعقّد تشويه مستوى الجرافين إلى أسطوانة، أسلوب الترابط الضيق، مما يؤثر في تكاملات التداخل (Overlap integrals). النتيجة هي انزياح نقطة الانحلال K في اتجاه $\vec{K}$ وقليلاً قبالة زاوية منطقة بريلوين (Brillouin). وهكذا، فإن العديد من الأنابيب التي لها $\vec{K}$ كمتجه موجة مسموح لا تزال لديها فجوة نطاق صغيرة. فقط تلك الأنابيب التي لها خطوط من حالات مسموحة تتراكب (Superimpose) مع $\vec{K}$ تكون حقاً معدنية لأن انزياح الانحلال ما زال مسموحاً، ولا فجوة نطاق تظهر في التشتت. ولعله من غير المجدي إظهار أن هذه الأنابيب هي أنابيب ذراع كرسي $n = m$.

المواد الصلبة ذات البعد الواحد تخضع لعدم استقرار شبكة يعرف بتشويه بييرلز (Peierls distortion) حيث تطول بعض الروابط وتقصر الآخرى، مما يسفر عن وحدة خلية مضاعفة. هذا التبدل في الرابطة يحدث لأن الازاحات الذرية تغير تشتت الطاقة في المواد بطريقة بحيث عندما يتم ترتيب الإلكترونات في هذه الحالات الجديدة، تكون النتيجة تخفيض إجمالي الطاقة للنظام. وثمة نتيجة إضافية هي فتح ثغرة في فجوة النطاق عند مستوى فيرمي. لذلك، يمكن لتشويه بييرلز تحويل معدن ذي بعد أحادي (1D)

إلى نصف موصل أو عازل. وبسبب ذلك، قد يكون متوقعاً انتفاء وجود أنابيب الكربون النانوية المعدنية. مع ذلك، فإن تكلفة الطاقة في إعادة تموضع ذرات الكربون حول المحيط الكامل للأنبوب مرتفعة بحيث يتم حذف تشويه بييرلز، على سبيل المثال، فقد الطاقة المرتبطة بالطاقة المرنة يكون كبيراً مقارنةً بالكسب الكبير في الطاقة الإلكترونية لتشويه بييرلز. وعلى نحو فعال، تكون فجوة بييرلز في الـــ SWNT صغيرة بما فيه الكفاية لكي تصبح مهملة مع درجات حرارة محدودة أو بتأثير تقلباتها. إن الأسس الفيزيائية لطاقة انفعالية كبيرة تمنع في نهاية المطاف تشويه بييرلز، وسوف تفسر في قسم الخصائص الميكانيكية للـــ SWNTs.

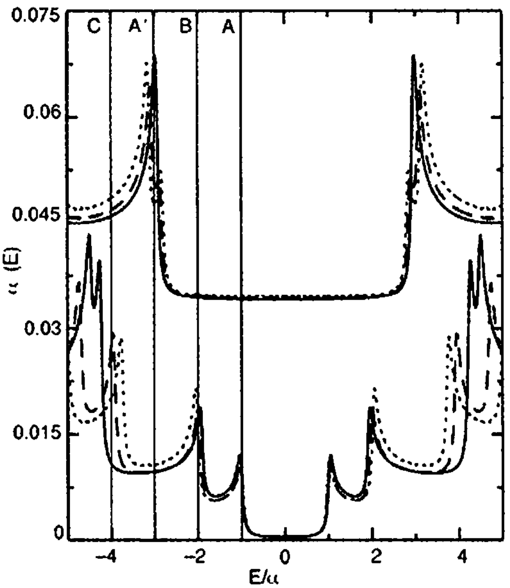
2.2.3.6. الكثافة الإلكترونية للحالات Electronic density of states

بشكل عام، تعطى كثافة الحالات (DOS) الآتي:

$$\frac{dN}{dE} = \frac{dN}{dk} \cdot \frac{dk}{dE} \qquad (6.6)$$

إن معكوس المعادلة (3.6) هو dN/dk_r ، عدد الحالات-k بين k و $k + dk$ على طول خط موازٍ لـــ $\vec{r}$ (حيث يمكن أن تستوعب كل حالة اثنين من الإلكترونات)، ويمكن الحصول على dk/dE عن طريق التعاطي مع المعادلة (2.6) الخاضعة لقيود متجهات الموجة المسموح بها. ومن خلال إجراء الاستبدال في (6.6)، يمكن الحصول على كثافة الحالات لأي SWNT معين من تشتت الطاقة.

في الشكل 6-6 تظهر أمثلة على DOS لعدة SWNTs، وهنا يظهر أن أي اشتقاق صريح (Explicit derivation) هو أمر مباشر (Straightforward) بحيث تم حذفه للتبسيط، مع ذلك بقيت بعض السمات الهامة تستحق المناقشة. **أولاً**، إن الـــ DOS لكل أنبوب يحتوي على تميُّزات (Singularities) تدعى تميُّزات فان هوف (van hove singularities). وينشأ ذلك: **بداية**، لأن معادلة الـــ DOS تحتوي التعبير $1/\sqrt{E-E_0}$ ، حيث E_0 هي طاقة عند حد أدنى النطاق. وهكذا، فإن التميُّزات تظهر عند حد أدنى لكل نطاق، وحتى عندما تتداخل الأنطقة، وأن ذلك هو سمة مشتركة لجميع أنطقة الطاقة ذات البعد الواحد. **ثانياً**، إنه يتبع مباشرة من اشتقاق بنية النطاق (Band structure derivation) حيث إن فصل الطاقة بين حافتي النطاق، وبالتالي بين تميُّزاته، يعتمد على $\vec{c}$.



الشكل 6.6 DOS لثلاثة SWNTs معدنية وثلاثة SWNTs أنصاف موصلة. مستوى فيرمي هو عند 0، ويتم تعويض موازنة (offset) الـــ DOS للأنابيب المعدنية بـــ 0.03 على طول المحور الشاقولي. لاحظ أن DOS هو صفر عند E_F للأنابيب أنصاف الموصلة ولكنه محدود للأنابيب المعدنية. لجميع الـــ SWNTs، تنشأ التميُّزات عند كل حافة نطاق نظراً إلى أبعاد المواد المنخفضة. (انظر السؤال I) (من المرجع 50 بإذن من دار ماكميلان للنشر).

لذلك نتائج هامة فيما يتعلق بمطيافية (Spectroscopy) الـــ SWNTs. ومن المثير للاهتمام، ما تبين في الآونة الأخيرة أنه يمكن لـــ SWNTs أن يستحث لكي يتألق (Fluoresce) عبر انحلال إثارة (De-excitation) الإلكترونات المرتقية (Promoted) عبر الفجوة بين التميُّزات.

3.3.6. خصائص التذبذب Vibrational properties

1.3.3.6. طيف الفونون وكثافة الحالات

Phonon spectrum and density states

يؤدي تماثل أنابيب الكربون النانوية إلى وحدة خلية فيها العديد من الذرات. يؤدي ذلك إلى عدد كبير من درجات حرية التذبذب (Vibrational)، وبدوره، إلى عدد كبير من أنماط الفونون (Phonon modes) الممكنة. وحتى حالة التماثل العالي-High symmetry (10,10) لـــ SWNT فلها وحدة خلية تحتوي على 160 ذرة، مما يسفر عن 120 نمط تذبذب. وبعض هذه الأنماط تتدهور degenerate عادة، ويكون عدد

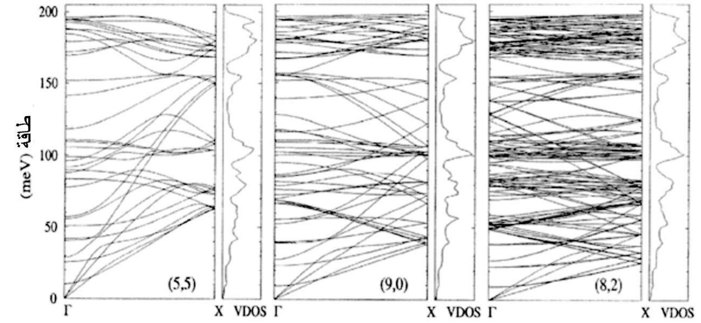
فروع "الفونون" المختلفة أقل من عدد الأنماط. مع ذلك، يمكن لأنبوب كيرال (Chiral) أن يكون له أكثر من 100 فرعٍ في طيف فونونها. هذا وقلّما تظهر قائمة شاملة بأنماط فونون الـــ SWNT في المنشورات.

بما أن هذا التعبير قد يكون مربكاً، أصبح من الجدير التحذلق. فإن نمط الفونون هو مجرد تذبذب متماسك (Coherent) للذرات حول نقاطها الشبكية (Lattice points). وبشكل عام، لكل نمط فونون منحنى تشتت خاص به $\hbar\omega(\vec{k})$. وفي حالة الـــ SWNT، تتدهور بعض هذه الأنماط أي تصبح منحنيات تشتتها متشابهة. تسمى الأنماط التي تتدهور مع بعضها البعض فروعاً (Branches)، وتشكل الفروع مجتمعة مع بعضها البعض "الطيف". وغالباً ما يتم تعيين الأنماط بعدد موجي (Wavenumber) للتذبذب عند النقطة Γ، $\bar{\nu} = \omega(0)/2\pi c$. إن الأنماط الصوتية (Acoustic modes) هي تلك التي لها $\omega \to 0$ عندما $k \to 0$؛ وتتم الإشارة إلى البقية بأنماط بصرية.

إن كل فرع من طيف فونون الجرافين لديه تشتت ثنائي الأبعاد 2 D. وبما أن التفاف الجرافين في أسطوانة يفرض تكميم (Quantization) متجه موجة المحيط (Circumferential wavevector) ، يكون من المتوقع أن يتشتت فونون SWNT حيث يمكن الحصول عليه عن طريق طي منطقة تشتت فونون الجرافين إلى أنطقة فرعية أحادية الأبعاد. هذه المعالجة هي في الأساس نفس تلك التي من خلالها استمدت بنية النطاق الإلكترونية وتتوافق أكثر أو أقل مع ما هو معروف ليكون فيزيائياً صحيحاً: يتم تقسيم كل فرع من طيف الجرافين إلى أنطقة فرعية متعددة أحادية الأبعاد (كل منها يتقابل مع فرع واحد في طيف الـــ SWNT)، ويكون لكل نطاق فرعي تميُّز في كثافة فونون الحالات (Phonon Density Of States-PDOS) في حافة النطاق. علاوة على ذلك، فإن لتشتت كل نطاق فرعي حساسية اتجاه كيراليتية وقيمة (قُطِر) متجه اللف $\vec{c}$. مع ذلك، فشلت منطقة الطي في إنتاج القياس التجريبي لتردد الفروع المنخفض. وعكست الطرق البديلة كطريقة الربط الضيق (Tight binding)، وقوة المجال (Force-field) المطبقة مباشرة على التركيب الجزيئي هذه الأنماط بشكل أدق. يبين الشكل 7.6 أطياف الفونون المحسوبة والـــ PDOS لثلاثة SWNTs مختلفة لها تقريباً نفس القطر.

إن الأنماط الموضحة في الشكل 8.6، التي تشمل أربعة أنماط صوتية (Acoustic modes) وثلاثة أنماط ضوئية، هي ذات أهمية خاصة. وإن الأنماط الصوتية وهي نمط صوتي طولي (Longitudinal Acoustic-LA) ، لها إزاحات ذرية

موازية لمحور الأنبوب؛ ونمطان صوتيان عرضيان (Transverse Acoustic–TA) منحطان، ولهما إزاحات عمودية على محور الأنبوب، ونمط الفتل (Twisting –TW)، له إزاحة مفتولة. تشتق بعض هذه الأنماط من أنماط مماثلة في الجرافين. فنمط LA، على سبيل المثال، هو بالضبط نفس نمط LA في الجرافين. للجرافين أيضاً نمط TA متوافق فقط مع الإزاحات في المستوي، ونمط ZA ، متوافق فقط مع الإزاحات خارج المستوي. لذلك، يتم إنتاج أنماط مزدوجة الانحلال Doubly Degenerate للـ SWNT بواسطة خلط نمطي الجرافين TA و ZA غير المقرونين (انظر الشكل 8.6). لا يوجد لنمط TA في الـ SWNT مماثل في الجرافين.



الشكل 7.6 أطياف الفونون المحسوبة والـ PDOS للـ (5,5)، و (9,0)، و (2,8) SWNTs. العدد الكبير من الأنطقة الفرعية ناتجة من تعقيدات وحدة الخلية. للأنبوب (2,8) أدنى تماثل، يقابله أكبر عدد من درجات حرية الذبذبات وطيف الفونون الأكثر تعقيداً. (من المرجع 15 بإذن من Elsevir Science Ltd.)

وهنالك لفرعين بصريين، أهمية خاصة. الأول، يسمى نمط التنفس الشعاعي (Radial Breathing Mode–RBM)، وهو تذبذب منخفض التردد ومشتق من النمط ZA للجرافين. وبالنسبة إلى أنبوب (10،10)، يحدث ذلك عند 20.4 ($165\ cm^{-1}$) meV. ويدعى بنمط التنفس لأن الإزاحات الذرية تنتج تماثلاً محورياً، وتمدداً وتقلصاً في الأنبوب مشابهاً لتمدد وتقلص الجهاز التنفسي. ويشار بعض الأحيان إلى RBM بنمط A_{1g}، وهو نقطة مجموعة (Point group) تطلق على تماثل الاهتزاز. والثاني هو النمط E_{2g} (2)مزدوج الانحلال (Doubly–Degenerate) ، الذي يحدث في الأنبوب (10، 10)، عند ($1585\ cm^{-1}$) 196.5 meV . (يشبه هذا النمط نمط LA ، لكنه ينطوي على إزاحات متوازية عكسية بدلاً من الإزاحات المتوازية، وهذا يحدث عند طاقات أعلى. إن كلاً من النمطين A_{1g} و E_{2g} (2) مهمان، لأن لهما نشاطَ رامان Raman activity قوي.

لقد درست علاقة قطر الــ RBM بشكل مكثف. ولقد ولَّد سوفاجول Sauvajol وزملاؤه منحنىً رئيسياً (Mastercurve)، مبيّناً في الشكل 9.6، يشتمل على كل من النتائج التجريبية والمحسوبة.[15] المعادلة التالية هي تمثيل أمثل لهذه البيانات.

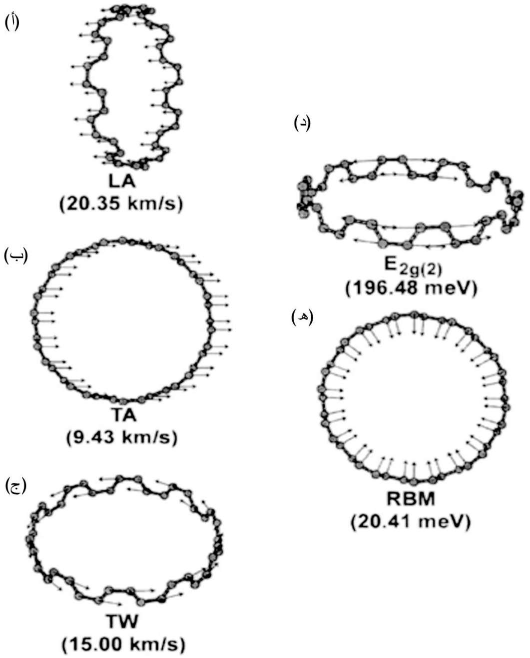
$$\bar{\nu} = 238/d^{0.93} \quad (7.6)$$

حيث $\bar{\nu}$، هو العدد الموجي للــ RBM، وهو بالــ cm^{-1} و d ، قطر الــ SWNT، وهو بالــ nm. وقد أثبتت هذه المعادلة على أنها معادلة مهمة في توصيف الــ SWNTs بواسطة مطيافية رامان Raman spectroscopy . (وتظهر أحياناً معادلة بديلة، = $\bar{\nu}$ (224/d) + 14، في المنشورات. إن كلاًّ من المعادلتين صحيحتان، وتعطيان نتائج مماثلة تقريباً).

2.3.3.6 السعة الحرارية والتوصيل الحراري

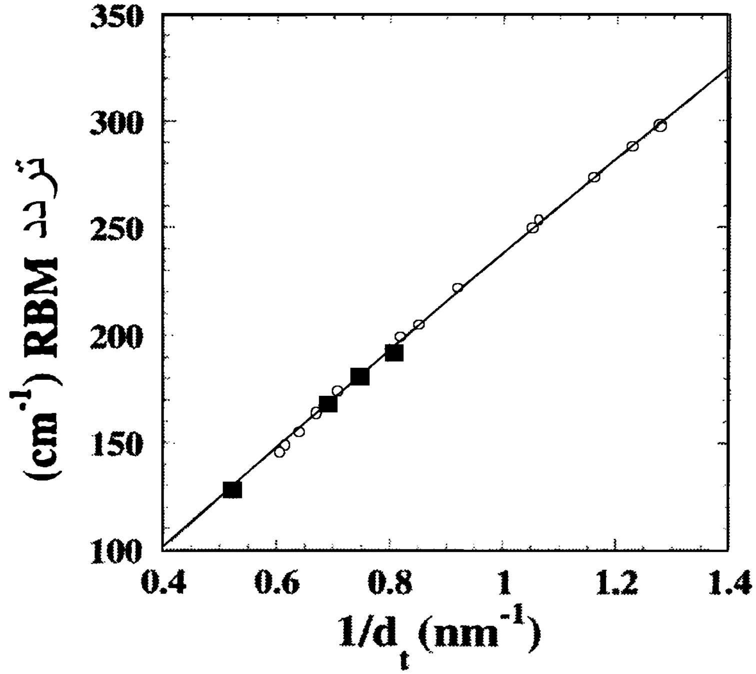
Specific heat and thermal conductivity

عند تسخين المادة، تزداد الطاقة الداخلية، لأنه يتم دفع الإلكترونات إلى حالات مثارة، وبالتالي إمكانية الوصول إلى أنماط فونون ذات طاقة أعلى. ولذلك، هنالك إسهامات من كل من الإلكترون (C_{el}) والفونون (C_{ph}) في السعة الحرارية (C) بحيث $C = C_{el} + C_{ph}$.



الشكل 8.6 أنماط تذبذب مهمة في الــ SWNTs، موضحة لــ (10,10) SWNT. (أ) نمط صوتي طولي. (ب) نمط صوتي مستعرض (مزدوج الانحلال doubly degenerate). (ج)

نمط الفتل twisting (صوتي). (د) نمط (2) E_{2g} (مزدوج الانحلال). (هـ) نمط A_{1g} (نمط تنفس شعاعي). تتم الإشارة إلى سرعات الصوت المحسوبة للأنماط الصوتية، (أ-ج). (د-هـ) وهي أنماط رامان بصرية نشطة. (من المرجع 52 مع إذن من Z. Benes).



الشكل 9.6 يعرض المنحنى الرئيسي العلاقة بين تردد RBM والقطر لكل من البيانات المحسوبة (رموز فارغة hollow symbols) والتجريبية (رموز صلبة solid symbols). (من المرجع 15 بإذن من: Elsevier Science Ltd).

لقد تبين للـــ SWNT أن $C_{ph}/C_{el} \sim 100$ بحيث تسود مساهمة الفونون وكذلك $C \sim C_{ph}$. وينطبق ذلك دائماً على $T = 0$.

تعريف واحد للحرارة النوعية هي مشتقة (Derivative) كثافة الطاقة u بالنسبة إلى درجة الحرارة. وبدورها، يمكن الحصول على u من خلال التكامل على الـــ PDOS مع عامل ترجيح (Weighting factor) يأخذ بالحساب الطاقة ($\hbar\omega$) واحتلال إحصائي (يُعطى من توزيع بوز في حالة الفونونات) لكل حالة[ب]. وكمياً يتم الحساب كالآتي:

[ب] نقطة مفيدة ولكن غير مرتبطة: يتم تحديد الإشغال Occupancy المحتمل لحالة كمومية إلكترونية معينة عند درجة حرارة معينة بواسطة توزيع فيرمي Fermi distribution .

$$C(T) = \frac{du}{dT} = \frac{d}{dT}\int d\omega D(\omega)\frac{\hbar\omega}{exp(\hbar\omega/kT)-1} \quad (8.6)$$

حيث D(ω) هي PDOS و k هو ثابت بولتزمان Boltzmann's constant . ويظهر ذلك عادة في المنشورات العلمية مع اشتقاق لدرجة الحرارة، قد تم بالفعل بحيث يتم التعبير عن الكمية المتكاملة كحاصل ضرب D(ω) بـــ " عامل التفاف السعة الحرارية Heat-capacity convolution factor ". وهذا، نادراً ما يكون حلاً تحليلياً (Analytical solution) ممكنا لأن الـــ D(ω) هي دالة معقدة. مع ذلك، يتضح من الشكل 7.6 أنه عند درجات حرارة معتدلة، يكون العديد من الأنطقة الفرعية للـــ SWNT المتداخلة مأهولاً، ولكن عند درجات حرارة منخفضة (K 5 >) فقط يمكن الوصول إلى الفروع الصوتية فقط. في هذا النظام، يمكن تقييم (8.6) تحليلياً، والنتيجة هي العلاقة الخطية بين C و T. وذلك هي نتيجة لطيف الفونون الكمومي لـــ SWNT، وقد تم تأكيد هذا تجريبياً بواسطة القياس المباشر للسعة الحرارية عند درجة حرارة T منخفضة.

ينتشر الصوت في مادة ما مبدئياً عن طريق فونونات صوتية طولية (Longitudinal acoustic phonons)، ويتم تحديد سرعة الصوت بواسطة ميل التشتت عند k = 0. علاوة على ذلك، فإن موصلية الفونون الحرارية (κ) هي تقريبا $\kappa = Cv_s l$، حيث l هو متوسط المسار الحر (Mean free path). إن لمعظم المواد الصلبة $v_s \sim 3\text{–}6\ kms^{-1}$. ولكلٍّ من الجرافين والـــ SWNTs، يتوافق v_s الأكبر مع النمط LA وهو $\sim 20\ kms^{-1}$.. وهذه القيمة المرتفعة بشكل مفاجئ تنبع من جساءة (Stiffness) الرابطة التساهمية كربون- كربون وهي مسؤولة مباشرة عن التوصيل الحراري الملاحظ للمواد المبنية على الكربون: يعرض كل من الماس والجرافين أعلى κ مقاس لأي مادة معروفة عند درجات حرارة معتدلة. وبسبب الحساسية لمتوسط المسار الحر، فقد تم التسليم بدرجة التبلور (Crystallinity) بعيدة المدى الملازمة لـــ SWNT بأنها قد تؤدي إلى توصيل حراري أفضل. وتخمن نظرية أخرى أن توصيلاً حرارياً عند درجة حرارة الغرفة $6000\ Wm^{-1}K^{-1}$ في SWNT هو مثالي وخالٍ من العيوب، على الرغم من أن البيانات التجريبية المتضاربة تضع هذه القيمة في مكان ما في مدى $20\text{–}3000\ Wm^{-1}K^{-1}$. لمعدن النحاس عند درجة حرارة الغرفة $\kappa = 400\ Wm^{-1}K^{-1}$.

4.3.6 الخصائص الميكانيكية Mechanical properties

1.4.3.6 المرونة Elasticity

يمكننا أن نتصور أن طاقة الانفعال المرتبطة بوضع الـ SWNT في توتر محوري تكون ذات صلة بطريقة أو بأخرى بتشتت الفونون الصوتي الطولي لأن الاثنين يتطلبان إزاحات ذرية على طول محور الأنبوب. وفي الواقع، هناك علاقة بسيطة جداً بين معامل المرونة (Y) وسرعة الصوت الطولية : $v_s = \sqrt{Y/\rho}$، حيث ρ هي الكثافة الكتلية. وهنالك مدى للمعاملات المحسوبة للـ SWNT ناتج جزئياً من التقديرات المتباينة لسماكة الجرافين أحادي الطبقة الذي يشكل جدار الأنبوب. وأيضاً، بما أن تشتتات الفونون الصوتي حساسة بالنسبة إلى متجه اللف (Wrapping vector)، لذا ينبغي لكلٍّ من الـ v_s والـ Y أن يتعلقا بالقطر والكيراليتي. وبالرغم من هذه المحاذير، فإن معامل المرونة المحسوب للـSWNT (بواسطة الديناميكية الجزيئية والطريقة ألأولية) هو حوالى 1000 GPa (1 TPa).

للمقارنة، فإن معاملات الألومينا، وكربون الفولاذ والكيفلار Kevlar ، والتيتانيوم مقدرة بوحدة GPa هي على التوالي 350، 210، 130، 110. وقد بين القياس المباشر لـ Y قياساً محيراً ناتجاً من طول المقياس الذي يجب كشفه، على الرغم من أنه يمكن الاستدلال عليه بعناية من المطيافية ومن نقل بيانات المجهرية الإلكترونية. وقد أسفرت هذه التجارب باستمرار عن قيم تتراوح بين 1 TPa و 3 TPa، مما يجعل الـ SWNTs من بين أكثر المواد المعروفة صلادة.

2.4.3.6 اللُّدانة Plasticity

إن المرونة (Resilience) مصطلح يطبق في بعض الأحيان على الأنابيب النانوية عند الإشارة إلى خصائصها الميكانيكية. وبالتأكيد هنالك أدلة تجريبية على أنه يمكن للـ SWNTs أن تتعرض إلى زوايا انحناء حادة، وفتل شديد kinks والتواءات عنيفة أخرى، وأن هذه الالتواءات عكوسة (Reversible) تماماً. وتعزى قدرة الأنابيب النانوية على استعادة شكلها عند التعرض لاجهادات انفعالية حادة إلى سماكة قوقعتها الذرية أحادية الطبقة، التي لا تترك مجالاً لمركزات الإجهاد (Stress-concentrators)، وإلى قابلية الكربون sp^2 في إعادة التهجين (Rehybridize) عندما يتعرض إلى التشويه من خارج السطح. وفي مماثلة تقريبية تسلك الأنابيب النانوية سلوك

قشات المص البلاستيكية (Plastic drinking straw) التي تنبعج (Buckles) منحنية تحت تأثير إجهاد، ولكنها تعود إلى شكلها الأصلي عندما يرفع عنها الإجهاد. من ناحية أخرى ليس هنالك تشوه انبعاج ممكناً عندما يتم إخضاع الـ SWNT لتوتر صرف. وتماماً كما هي قشة المصّ التي تلوى عندما ينطبق عليها إجهاد توتري كاف، كذلك للأنبوب النانوي أيضاً آلية للتشويه اللدن (Plastic deformation) .

يعتقد أن إطلاق آلية الانفعال الأساسية في الـ SWNT أنها عملية نقل "حجر ويلز" (*)(Stone–Wales transformation). وقد حسبت على أنها عند قيمة حرجة معينة من التوتر، تصبح طاقة الانفعال عالية بحيث يصبح من غير المواتي الحفاظ على شبكة سداسية كمالية، وأن التحول إلى حالة طاقة أقل ينطوي على دوران رابطة كربون–كربون واحدة 90^{o}، مما يؤدي إلى توليد زوج من العيوب الطوبولوجية، يتألف كل منها من خماسي مندمج مع سباعي ويسمى عيب 5–7. وفي البداية يكون العيبان ملتصقين (أي ترتيب 5–7–7–5) لكن لها مجالات إجهاد معارضة بحيث يمكن الحصول على مزيد من الاسترخاء إذا انسلت العيوب عبر دورانات متعاقبة للرابطة، كما هو مبين في الشكل 10.6.[16] هذا ويصبح تشكيل العيوب 5–7 مواتياً من ناحية الطاقة (Energetically favorable) في انفعالية 5–6 ٪ (بالنسبة إلى أنبوب (5,5)، تكون طاقة التشكيل عند انفعالية 0 ٪ حوالى eV 2~)، ولكن من ناحية أخرى يكون تنشيط الحاجز مرتفعاً جداً (مع حركية تشكيل بطيئة جداً) بحيث يمكن أن تتحقق انفعاليات مرنة أكبر قبل بدء تحقق اللدانة أو الانثنائية (Ductility). إن حصيلة الانفعالية الناتجة في سطح SWNT تكون مرتفعة كعشرات في المئة اعتماداً على معدل الانفعال. لذلك يتوجب دراسة لدونة SWNT بشكل مستفيض، وهذا ليس متوفراً إلى حدّ الآن.

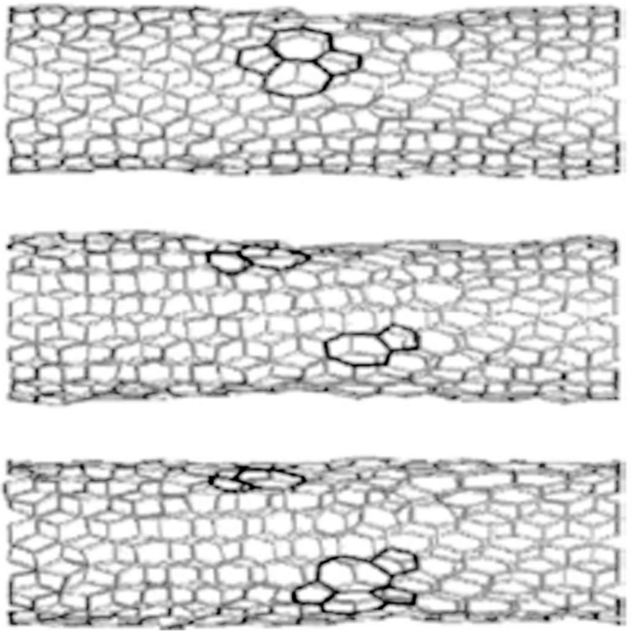
4.6 تركيب وتوصيف مميزات أنابيب الكربون النانوية

Synthesis and characterization of carbon nanotubes

لقد أظهر القسم السابق أن لأنابيب الكربون النانوية مستقبلاً واعداً، وأنها تشكل ذخيرة لخواص، ممتازة للمادة. وكما هو معروف أن للـ SWNT أعلى معامل مرونة تم قياسها، ويمكن أن يتحمل إجهادات توترية وانحنائية كبيرة بدون استسلام، وبنفس الوقت

(*) تحول "حجر ويلز" (Stone-Wales transformation) هو عبارة عن دوران 90^{o} لذرتي كربون بالنسبة إلى النقطة الوسط في الرابطة.

هو خفيف الوزن جوهرياً بسبب بنيته منخفضة الكثافة وتكوينه الكربوني. من المتوقع أن يكون لـــ SWNT توصيل حراري أعلى من أي مادة معروفة، وهو بذلك يتجاوز حتى الماس. إن الأبعاد المنخفضة للـــ SWNT تولد كثافة إلكترونية غير عادية للحالات التي يمكن لمزاياها التفردية (Singnlarity) أن توفر الأساس لسلوك جوهري في الترانزستور مثلاً.



(أ)

(ب)

(ج)

الشكل 10.6 التطور الزمني للدانه لـــ (10,10) SWNT تحت انفعال 10 ٪ أحادي المحور بعد (أ) 1.5 ns (ب) 1.6 ns، و (ج) 2.3 ns. يلاحظ العيب 5-7-7-5 ينزاح إلى زوج 5-7 منفصل. في (ج)، يمكن أن يلاحظ في الزوج الأدنى 5-7 أن دوران الرابط الثاني أدى إلى تشكيل العيب 5-7-5-8-5. (من المرجع 16 بإذن من الجمعية الفيزيائية الأمريكية).

بطبيعة الحال، مع تقلص الأجهزة الإلكترونية المتكاملة يتجه التحول إلى المقياس النانوي، من المؤكد أن الـــ SWNTs ستلعب دوراً حيوياً كأسلاك جزيئية. وبشكل مثير للدهشة، سيتم رزم خصائص هذه الحالات الصلبة كافة داخل جزيء عضوي يمكن توظيفه. إن توصيل الليغندات(*) (Ligands) إلى الـــ SWNT يمكن أن يُسهِّل التجميع

(*) الليغند ligand هو عبارة عن ذرة، أو أيون أو جزيء يحمل دالات كيميائية تسمح له بالارتباط بذرة أو عدة ذرات أو أيونات مركزية لتشكيل إحداثيات معقدة. تتطلب عادة الرابطة بين معدن وليغند التبرع بزوج أو أكثر من إلكترونات الليغند.

الذاتي في بنى، أكثر تعقيداً ووظيفياً. مع ذلك، تلقت إحدى هذه الخصائص المهمة تقبلاً قليلاً، وأقل مما هو متوقع: إن الأنبوب النانوي هو نظام غير عادي وقابل للسحب (tractable) لكلٍّ من المنظرين والتجريبيين في دراسة الظواهر ذات البعد الواحد، وبعض جوانب الفيزياء الأساسية.

إن الجانب الهندسي من القصة ليس بدون لبس كما هو حال الجانب العلمي. ولكي نطلق قدراتهما الكامنة، يجب أولاً أن تصنع الأنابيب النانوية على نحو مضبوط. في هذا القسم، سنستكشف الطرق التي تم من خلالها تكوين الأنابيب النانوية ودراستها. وبذلك، سوف تتوضح الكثير من التحديات الملموسة المرتبطة بتقانة الكربون النانوية.

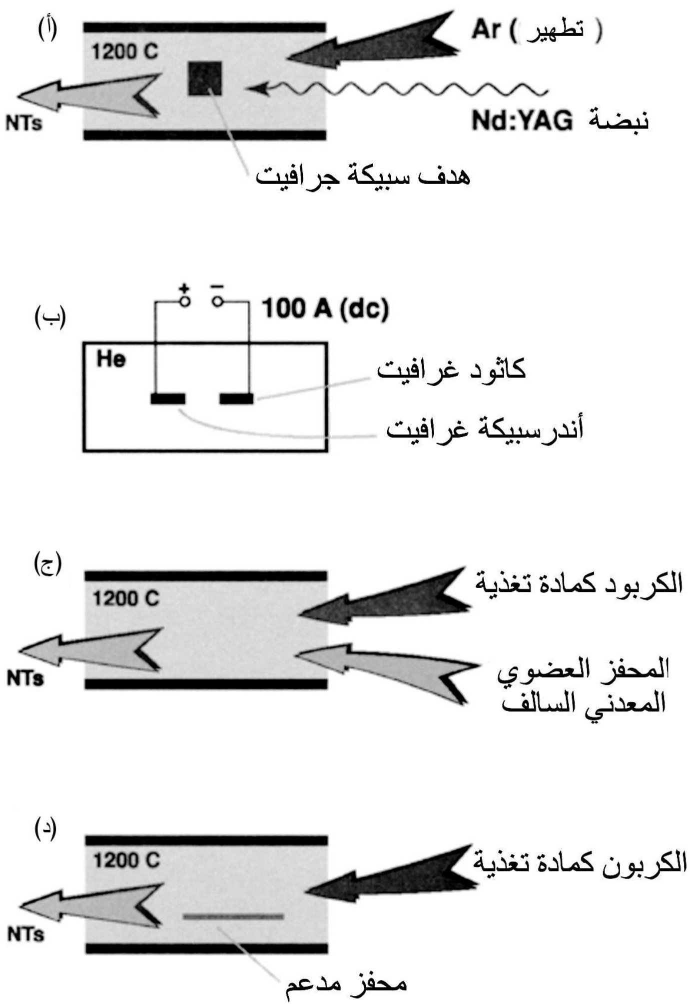
1.4.6 تركيب ومعالجة Synthesis and processing

1.1.4.6. الطرق: السِحر هو في تركيب الأنبوب النانوي

Methods: the black art is nanotube synthesis

ليس هناك من نقص في الإبداع في دراسة أنابيب الكربون النانوية، والمذهل أن العديد من التقنيات أثبت نجاحاً في إنتاج هذه الجزيئات. وأن معظم هذه الطرق هي تباديل (Permutations) بين أسلوب واحد من أربعة أساليب أساسية والموضحة في الشكل 11.6 وهي: (1) التفريغ الكهربائي القوسي، (2) التخوية بالليزر (Laser ablation)، (3) التحلل المحفز (Catalyzed decomposition) ، أو (4) وترسيب الأبخرة الكيميائية.

لقد تم اكتشاف الـــ MWNTs بالصدفة في مواد انتجتها عملية التفريغ القوسي. في هذه الطريقة، تَمّ تطبيق فرق جهد مستمر بين إلكترودين متقاربين من الغرافيت في إطار جو خامل (عادة ضمن تيار غاز هيليوم متدفق تحت ضغط يتراوح بين mbar 500–600). كان فرق الجهد كبير بما فيه الكفاية لحث انهيار العزل الكهربائي (Dielectric breakdown) لجزيئات الغاز بين الإلكترودين الكهربائيين، مما تسبّب بتدفق تيار (A 100 ~) في شكل قوس كهربائي ذي ذروة درجة حرارة تصل إلى 3000 درجة مئوية. وعادة يتمّ استهلاك الأنود تدريجياً في هذه العملية كذرات كربون متبخرة عن سطحه.



الشكل 11.6 توضيح للطرق الأربع الأولية المستخدمة في تركيب أنابيب الكربون النانوية : (أ) التبخير بالليزر النابض (ب) التفريغ الكهربائي القوسي، (ج) التحليل المحفز، و (د) الترسيب بالأبخرة الكيميائية.

وفي نهاية المطاف تترسب الذرات المتبخرة من جديد على الكاثود وجدران حجرة الجهاز على شكل كربون غير متبلور، وجسيمات نانوية غرافيتية، وفوليرينات، و MWNTs بأقل وفرة. ويمكن اعتماد نفس السيرورة لتركيب الـــ SWNTs إذا ما قوِّر (Cored) حفر الأنود وملئ بخليط من الغرافيت وبعض المعادن المحفزة. ويذكر أن المعادن الانتقالية (الكوبالت، النيكل، الحديد)، والعناصر الأرضية النادرة (Gd, Y) المسبوكة بنسبة مئوية ذرية متدنية في الأنود قد نجحت جميعها في تحفيز نمو SWNT.

وفي ورقة علمية قدّمها جورنيت وزملاؤه (Journet and coworkers) في أحد المؤتمرات تم اختبار مخاليط Co/Ni ، و Co/Y و Ni/Y ، حيث تحقق أفضل إنتاج لـــ SWNT مع 1 at% Y و 4.2% Ni . في هذه الدراسة وضعت معظم الأنابيب النانوية في مرسبة صغيرة تشبه الطوق حول الكاثود. وتجمع هذه الأداة المسماة "طويق" (Collarette) حوالى 20 wt% من مجموع الناتج، وتتضمن نسبة حجم 70−90٪ من SWNTs .[11] من المثير للاهتمام، إن SWANTs لا يمكن أبداً الحصول عليه بغياب المحفز. وسنناقش الآليات المقترحة للتحفيز في القسم التالي.

التخوية بالليزر: وهي وسيلة أخرى لتبخير هدف غرافيتي وتكوين SWNTs. وفي الواقع، إن التبخير بالليزر النبضي (Pulsed Laser Vaporization– PLV) كانت التقنية الاولى التي تم بواسطتها تنمية الـــ SWNTs بكفاءة. يتكون جهاز التنمية من فرن أنبوبي منتظم في درجة حرارة 1200°C وفي دفق من أرجون وليزر نبضي ذي قدرة عالية (عادة Nd:YAG يعمل عند 532 nm و 30 Hz ، و 500 mJ ~ في كل نبضة) موجه إلى أسفل الفرن الأنبوبي. يتم بعدئذٍ تخوية هدف من الغرافيت المشرب بمحفز معدني انتقالي داخل الفرن، فيتشكل SWNTs التي يتم جمعها في المصب (Downstream) ، ويمكن تنحيف (Raster) الحزمة الليزرية وجعل الهدف يدور، وذلك لتعظيم الاستفادة من مادة الانطلاق.

عندما تم لأول مرة استخدام أسلوب التبخير بالليزر النبضي PLV ، ذكر جيو وزملاؤه قدرتهم على تحويل 15 ٪ من جميع ذرات الكربون المتبخرة إلى SWNTs[17] وذلك باستخدام المحفزات (Co/Ni (0.6/0.6 at.% و (Co/Pt (0.6/0.2 at. % ٪. وقد ازداد هذا الناتج من 70 إلى 90% في الحجم عند تعديل بعض الموسطات[10، 12] من قبل أعضاء آخرين من فريق البحث.

لقد كانت طريقتا الـــ PLV والتفريغ القوسي من الطرائق الأولى التي بواسطتهما تم إنتاج كميات تقدر بالغرام من SWNTs ذات نقاوة معقولة. وكان القاسم المشترك بينهما هو الحصول على منتجات تفاعل ذات أقطار ضيقة لافتة بمتوسط توزع يقترب من 1.4 nm. وللأسف، إن الطريقتين على حد سواء تولدان كميات كبيرة من نواتج ثانوية (Byproduct) غير مرغوب فيها، وتحتاجان إلى درجات حرارة عالية (−3000 4000°C) لتبخير مصادر الكربون الصلبة، علماً أن الأنابيب النانوية تتشكل عند درجة حرارة أقل من ذلك بكثير داخل غرفة التنمية (Growth chamber). وقد طورت

محاولات الالتفاف على هذا القصور في تقنية التحلل الحراري (Pyrolytic technique)، التي تستخدم مواد أولية غازية لكل من الكربون والمحفز. في هذه الطريقة البسيطة، يتم تسامي (Sublimate) بادئات المعدن العضوي (Organometallic precursors) عند درجات حرارة منخفضة (200–300°C) ودفعها في فرن مثبت على 1200–900°C بواسطة حامل غازي خامل. عندما تُدفع البادئات إلى منطقة المفاعل الحارة ، تتحلل، ويخشوشن الجزء "المعدني" العضوي منها متحولاً إلى مجموعات عنقودية معدنية أو جسيمات نانوية تحفز نمو الأنابيب النانوية من جزئها "العضوي". ويجب توخي الحذر لمنع الجسيمات المعدنية من تشكيل أكاسيد، التي، وفقاً للبعض، تسمّم نمو الـــ SWNT[ج]. ويمكن إحلال الأرجون الذي يتدفق باستمرار لتطهير النظام من الهواء، والهيدروجين (عامل اختزال فعّال) محل الحامل الغازي الخامل للحد من تكوين أكاسيد للعناصر المعدنية. ومن الشائع أن تتم تغذية مصدر الكربون الرئيسي بغاز هيدروكربوني أو بخار منفصل. وقد تم بنجاح أجزاء عمليات التحلل الحراري للأسيتيلين والميثان والهكسين، والزيلين، والبنزين إلى SWNTs وMWNTs بواسطة المحفزات ميتالّوسين (Metallocene)، والفيروسين (Ferrocene) بشكل خاص. وفي ما يسمى بأسلوب HiPco (ضغط عال لأول أكسيد الكربون)، يستخدم $Fe(CO)_5$ لتحفيز وتشكيل SWNTs بواسطة إخلال التناسب (Disproportionation) لثاني أكسيد الكربون. وهناك أشكال مختلفة كثيرة ممكنة حول هذا الموضوع.

إن الفرق بين طريقتي ترسيب الأبخرة الكيميائية (CVD) والتحلل المحفز هو دلالي إلى حد كبير. وأن المصطلحين شاع استخدامهما تبادلاً، على الرغم من وجود خصوصية تعكس حقيقة أن CVD تشير إلى النمو السطحي، (وهذا لا يعني بالضرورة أن "السطح البيني" الفاصل بين الأنبوب النانوي متزايد النمو، والركيزة المحفزة، متماسك كما في حالة التقيّل (التنمية البلورية) (Epitaxy)). هذا وتستخدم سيرورات CVD محفزاً مدعماً لنمو الأنابيب النانوية على امتداد سطح الركيزة، أو في تقشرها منه. وهنالك استراتيجيات عديدة مستخدمة للصق الجزيئات المحفزة على الركائز. يتطلب أبسطها استعمال طلاء دوامي لملح معدني مثل $Fe(NO_3)_3$ يُرش على رقاقة من السليكون (Si wafer) (غالباً ما تترك طبقة SiO_2 الأصلية سليمة). بدلاً من ذلك، تستخدم طريقة غرس الأملاح المعدنية في شبكة مسامية من الألومينا أو السليكا. ويعمل التكليس (التسخين في

[ج] تتحدث تقارير حديثة عن أن بعض الأكاسيد يمكنها أن تحفز نمو الـ SWNT عند درجات حرارة منخفضة بشكل غير متوقع (انظر المرجع 18).

الهواء) على تحول الأملاح المعدنية إلى مجموعات منفصلة من أكسيد المعدن. ويتحقق النمو في وقت لاحق بنفس باستعمال التحلل، أي طريقة فرن التفاعل مع تدفق الهيدروجين لاختزال المحفز والتغذية الهيدروكربونية. وقد ثبتت أيضاً فعالية التبخير المباشر للحديد من خلال قناع ظل (Shadow mask) على السليكون المسامي، ما يمكن الحصول على نمو منمّط للـ MWNTs.

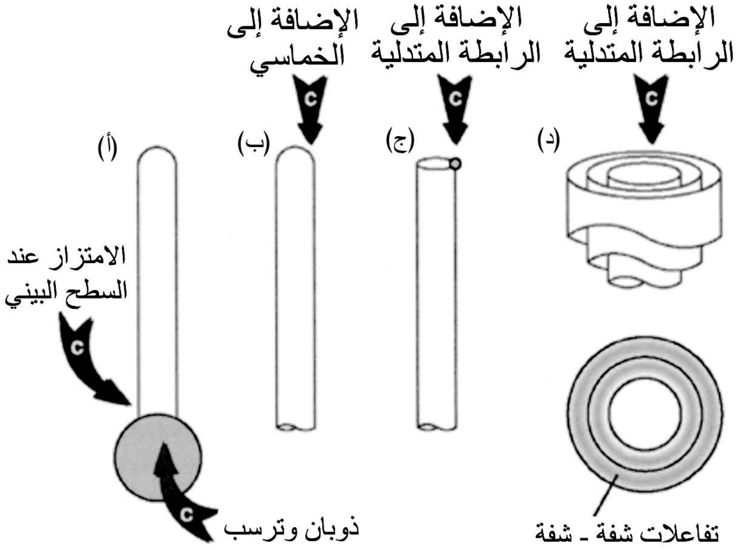
2.1.4.6 نماذج النمو Growth models

هناك طرق عديدة لصناعة الأنابيب النانوية. وأن أيّاً من هذه الطرق يمكن تكييفه لإنتاج المادة نفسها كبقية الطرق. ولقد طرح جورنيت وزملاؤه في هذا الصدد نقطة هامة وهي أن تشابه عينات الأنابيب النانوية المحضرة بتقنيات مختلفة يعني أن النمو لا يتحدد بتفاصيل الظروف التجريبية قدر تحدده بالظروف الديناميكية الحرارية الناتجة من التجربة.[11] لهذا السبب، سوف نتخلى عن مناقشة الكثير من التفاصيل المبدئية لكل طريقة، والتركيز بدلا من ذلك على الاحتياجات المحتملة لإنتاج أنابيب نانوية جيدة.

هنالك مؤثرات عامة أخرى ذات صلة بحجم المحفز، وبدرجة الحرارة، وبالمنتج نفسه تبدو مهمة جداً في نمو الأنابيب النانوية الجسيمات النانوية (قطر 1–5 nm) يبدو ضرورياً لنمو الـ SWNT، في حين تتشكل MWNTs بوجود محفز بجسيمات أكبر حجماً، أو في غياب المحفز تماماً. وتعمل درجات الحرارة العالية تفضيلياً في تكوين الـ SWNTs بدلاً من الـ MWNTs. ربما يعود السبب في ذلك إلى أنه عند درجة الحرارة المنخفضة، يكون حاجز التنشيط اللازم لنمو الأنبوب، وهو يمثل هذا التقوس البسيط عالياً جداً حتى بوجود المحفز. (لماذا، إذن، لا يكون المحفز مطلوباً لتشكيل الفوليرينات، التي تمتلك نصف قطر تقوس أصغر؟ ولعل السبب في ذلك يعود إلى أن إمكانية التنوي (Nucleation)، في حين أن كلاً من SWNTs والفوليرينات لا تحتاج إلى محفز، ولكن النمو المستدام لا يكون مواتياً من ناحية الطاقة. ولعل الكثير من الفوليرينات في بدايتها هي SWNTs انغلقت قبل الأوان). وبشكل معاكس، تتسبب درجة الحرارة العالية بالخشونة السريعة للجسيمات المحفزة، ومن ثم تخميد أو تسقية (Quenching) إنتاج الـ SWNT عندما تنمو الجسيمات. وهذه مفارقة غريبة لها صلة بتركيب الـ SWNT نفسه: إذن كيف يمكننا الحفاظ على حجم مناسب للمحفز عند درجة حرارة التفاعل الملائمة؟

هنالك خيار واحد هو إيجاد محفز أكثر كفاءة لتنمية SWNTs عند درجات حرارة منخفضة حيث تكون القوة الدافعة للخشونة أصغر ما يمكن. الخيار الثاني (وربما يكون أكثر صعوبة) هو منع الحفازات المستخدمة من التخشن عند درجات الحرارة العالية. وهذا هو المنطق وراء غرس (Infusing) المحفز في ركائز السيراميك لتنمية الـــ CVD. وثمة خيار ثالث هو ايجاد طريقة لصنع SWNTs لا يتطلب محفزاً دخيلاً أو عارضاً (Extrinsic). وقد لا يكون هذا مجرد أضغاث أحلام؛ فإن تخليق SWNTs بدون محفز على الوجه (001) لكربيد السليكون (SiC) قد تحقق مؤخراً. وهنالك لازمة (Corollary) مثيرة للاهتمام : أنه في ظل ظروف منتجة للـــ SWNTs، ينتج من التفاعل في درجات حرارة أعلى أقطار أنابيب متوسطة. وهذا يشير إلى وجود علاقة موجبة بين حجم المحفز وقطر الـــ SWNT، على الرغم من غياب الأدلة المادية القاطعة على ذلك.

ترى ما هي الآليات الذرية العاملة خلال مرحلة النمو؟ هناك عدد من الأفكار حيال ذلك لا يقل عن عدد الباحثين العاملين في هذا المضمار. وثمة فرضية شائعة تقول إن الأنابيب النانوية تتشكل بواسطة آلية 'نمو الجذر "Root growth" على سطح جسيم المحفز. ويعمل المحفز هنا بمثابة موقع تنوي (Nucleation) لقلنسوة نصف كروية، ولجعل القلنسوة مستقرة بوجه الإغلاق التلقائي (Spontaneous closure) . تضاف ذرات الكربون بعدئذٍ عن طريق الامتزاز المباشر عند السطح البيني (إنه من غير المرجح أن يحدث تركيب الأنبوب بالطريقة التقليدية لنمو ألياف الكربون بترسيب البخار، أي بطريقة التشبيع المفرط للكربون وإعادة ترسيبه بواسطة الجسيمات المحفزة). والاحتمال البديل هو أن يتم إغلاق الأنابيب النانوية أثناء النمو من كلا طرفيها، ويعمل المحفز على تسهيل إدماج الكربون الذري (في شكل C_1 و C_2 و C_3) في مواقع انفعالية خماسية في القلنسوة. في هذه الحالة، يكون الدور الآلي للمحفز غير واضح. والفرضية الثالثة تقول إن الأنابيب النانوية تنمو من الأطراف المفتوحة عن طريق امتزاز الكربون المباشر للروابط المتدلية (Dangling bonds). لقد أصبحت هذه الآلية تعرف باسم آلية "سكوتر" (Scooter mechanism) إذ يفترض أن يبقى فيها الأنبوب مفتوحاً بواسطة الامتزاز الكيميائي لذرة معدن الذي ينطلق (Scoots) دائماً حول حافة محيطية ومعيداً ترتيب الخماسيات وعيوب الشبكة في سداسيات منتظمة.



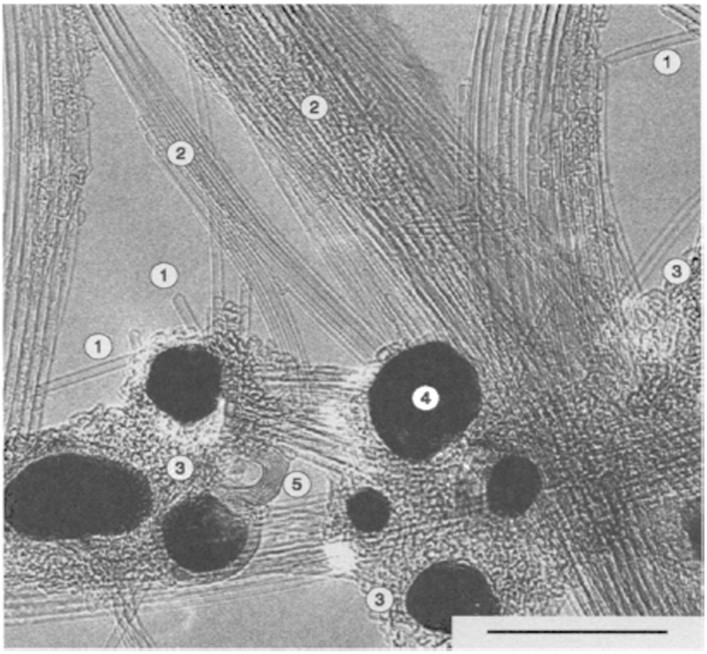
الشكل 12.6 توضيح آليات النمو الذري المقترحة.. (أ) نمو الجذر. يحدث النمو في السطح البيني لأنبوب نانوي محفز، ويبقى الأنبوب مقفل في نهايته البعيدة. (ب) إضافة مباشرة إلى المواقع المتفعلة (خماسي) في القلنوسات النهائية. (ج) نمو النهاية المفتوحة من خلال آلية (سكوتر). تتم إضافة الكربون إلى الروابط المتدلية، وجسيم (أو ذرة) المعدن المهاجر والمحفز والممتز كيميائياً (أو ذرة) يمنع الإقفال التلقائي. (د) رسم توضيحي للتفاعلات شفة–شفة التي تجعل الــ MWNT مستقراً ضد الإغلاق خلال النمو. إضافة الكربون إلى الروابط المتدلية.

اقترح تنمية MWNTs عن طريق إضافة الكربون إلى النهايات المفتوحة، حيث تُنوّى (Nucleate) القواقع الخارجية بطريقة تقيلية (Epitaxial). ومن المحتمل أن تستقر بهذه الطريقة النهايات المفتوحة بواسطة التفاعلات "شفة شفة" بين محيط الحواف المكشوفة (Exposed circumferential edges) ، التي قد تفسر سبب انتفاء الحاجة إلى المحفز لإنتاج الــ MWNT. تتوضح كل هذه الاحتمالات في الشكل 12.6. هذا وهنالك العديد من الفرضيات الأخرى قد تكون أكثر غرابة .

من المجدي تكراره هنا أن هذه السيرورات هي محض توقعات، وأنها ليست تكافلية أو يعتمد بعضها على البعض الآخر. وفي الواقع، إن لأية آلية مقترحة تُوجد بيانات تجريبية فُسِّرت على أنها أدلة داعمة. إنما النقطة الأكثر أهمية هنا هي أن شروط الديناميكا الحرارية التي تم وضعها نتيجة إعداد تجريبي خاص مع اختيار محفزاً ومصدراً للكربون، تحدد في نهاية المطاف طبيعة المنتج. وتشمل المتغيرات المعتمدة (Dependent variables) غير المستقلة ما إذا كان المنتج هو أحادي الجدار أو متعدد

الجدران، وتوزيع القطر والكيراليتي، والناتج. وفي الوقت الحاضر، لا يوجد أي تفسير متماسك لتركيب حبال الـــ SWNT. ويبقى السؤال مفتوحاً ما إذا كان يتم تشكيل هذه من نمو مترابط من أعداد من SWNTs كثيرة، بواسطة تجميع الـــ SWNTs المنفصلة في حزم بعد النمو، أو بدمج مشترك من الاثنين.

3.1.4.6 تكوين وتنقية ناتج التفاعل
Composition and purification of the reaction product



الشكل 13.6 صورة مأخوذة بمجهرية انتقال الإلكترون (Transmission electron micrograph) (انظر القسم 1.2.4.6) لمواد نانوية خام منتجة بواسطة التفريغ الكهربائي القوسي. يشمل ناتج التفاعل مكونات متعددة (1) SWNTs معزولة، (2) حبال SWNT، (3) كربون غير متبلور أو غير مُحفّز، (4) جسيمات متبقية محفزة، و (5) قواقع غرافيتية متعددة الحلقات العطرية. (من المرجع 53).

لقد تجاهلنا حتى الآن حقيقة أن تحويل الكربون لأنابيب نانوية هي سيرورة غير فعالة (Inefficient process) تماماً. ويبقى السعي نحو تركيب تحليلي (Synthesizing analytically) لأنبوب نانوي نقي أمراً لا بدّ من الاستمرار به، ولكن معظم الطرق المستخدمة حالياً تنتج نواتج تفاعل خام مكونة من متعدد كربوني صلب، وفقط جزء

صغير منها يتكون من أنابيب نانوية. والرصيد المتبقي يتألف من المواد المتبقية من الجسيمات المحفزة (بعضها معبأ بقواقع غرافيتية متحدة المركز تشبه البصل)، ومن فوليرينات، مواد غرافيتية أخرى، ومن كربون غير متبلور.

إن الكثير من هذه العناصر تبدو واضحة في صورة المجهر الإلكتروني للأنابيب النانوية الخام في الشكل 13.6. ويبقى تحديد كمية المحصول موضوعاً مثيراً للجدل لأنه لا توجد طريقة مباشرة وسهلة للتمييز بين الأنابيب النانوية الكربونية من الشوائب على مقياس ماكروي (Macroscopic scale) ، علماً بأن وزن الجزء المتبقي من المحفز يمكن قياسه بسهولة عن طريق تشتيت طاقة الأشعة السينية المفلورة (Energy dispersive x−ray fluorescence) أو بواسطة مطيافية الامتصاص الذري (Atomic Absorption Spectroscopy). ويتوجب معاملة نتيجة القياس الحاصل بمستوى من التشكك وفقاً لطريقة القياس المعتمدة.

إذا كانت أنابيب الكربون النانوية ستفي بوعدها كمادة هندسية، وفيرة، وعالية النقاء، يتوجب من الناحية المثالية تحسين طرق إنتاجها التي سوف تخفض أو تقضي على الحاجة إلى التنقية. ولكن الواقع الحالي يتعين باستخلاص SWNTs بشكل منهجي من منتجاتها الثانوية. وإن إحدى أهم التحديات في ذلك يتمثل في فصل أنابيب الكربون النانوية من الشوائب الكربونية ذات الخصائص الكيميائية المماثلة. وحتى لحظة كتابة هذه السطور، أثبتت تقنيات الفصل التقليدية بالرحلان الكهربائي (Electrophoresis) والكروماتوغرافيا بأنها غير فعالة وبشكل مخيب للآمال، على الرغم من أن هذا يمكن أن ينتج من عدم وجود طرق جيدة لإذابة الأنابيب النانوية أو إنتاج معلقات مستقرة من أنابيب نانوية معزولة، وأن التقنيات الأكثر استخداماً في التنقية تتبع إحدى طريقتين رئيسيتين : الأكسدة والاستبعاد الحجمي (Size – exclusion).

تستمد مخططات الأكسدة انتقائيتها من حقيقة أن ذرات الكربون الموجودة في الشوائب غالباً ما تكون أكثر نشاطية من تلك الموجودة في الـــ SWNTs. وأن أيزومرات الفوليرينات الصغيرة والكربون غير المتبلور يسهل هضمها بالأحماض المركزة ومخاليط الأحماض (HNO_3، H_2SO_4) والمؤكسدات القوية الأخرى (H_2O_2، $KMnO_4$).

ينتج التكثف الراجع (Refluxing) (الخلط أثناء تبخر المذيب وإعادة تكثيفه) في درجات حرارة معتدلة (70−120°C) من إضافة مجموعات وظيفية (Functional

groups)، تُحسِّن قابلية ذوبان الشوائب. ولضمان اختلاط جيد للأنابيب النانوية مع عامل مؤكسد، تُعان هذه الخطوات أحياناً بتطبيق طريقة التشتيت بالموجات فوق الصوتية في حمام مائي. تفصل منتجات التحلل بعد ذلك بالشطف المتكرر في محاليل قاعدية خفيفة مكونة من هيدروكسيد الصوديوم NaOH ، مما يؤدي إلى إزالة كثير من المنتجات الثانوية. ومن سوء الطالع أن، للـــ SWNTs أيضاً مواقع متفاعلة عند مناطق التشوه وقلنسوات الانفعال، ناهيك أن الأنابيب نفسها أيضاً مفعلة. هذا وتبقى الأنابيب النانوية غير قابلة للذوبان إلى حد كبير أحياناً بسبب قيود ترتيب الذرات (Steric constraints) في الفضاءات، ولكن المقلق في عين الوقت أن هذا التعديل الكيميائي يمكن أن يغير من خصائص الأنابيب. وقد أظهرت الأكسدة المغالية قدرة في تخزين الأنابيب تماماً، وترك نهاياتها المفتوحة تختم بمجموعات COOH. ومن المرجح أن مثل هذه المعالجة تؤدي إلى تنوي الثقوب في أي موقع من مواقع الخلل في غمد الجرافين نفسه.

إن بديل الأكسدة الكيميائية الرطبة هو الحرق في الهواء. وقد أثبت ذلك جدوى في إزالة الكربون غير المتبلور لاحتراق الأخير في درجات حرارة منخفضة. ولكن درجات حرارة احتراق العديد من الشوائب الغرافيتية تقترب من درجة حرارة احتراق بعض أنابيب الـــ SWNTs. ولهذا تصبح فعالية الأكسدة في الهواء محددة جداً.

ولعل الطريقة الأكثر بداهة في تنقية الأنابيب النانوية هي باستبعاد الحجم (Size-exclusion). إن أنابيب SWNTs هي أنابيب متوسطة المقياس (Mesoscopic) في بعد واحد ، في حين أن قياسات معظم شوائبها لا تتجاوز عدة عشرات من النانومترات. وغالباً ما يستخدم الترشيح، إما بالتدفق الصفيحي Lamellar flow أو التدفق المماسي (Tangential flow) ، بالاشتراك مع الأكسدة الكيميائية الرطبة لاستخلاص الأنابيب النانوية المنقاة. ولا يكون الذوبان أو التعليق المتبوع بالترشيح فعالاً من دون أكسدة مسبقة، لأن الشوائب تميل للالتصاق إلى الأنابيب بدلاً من الدخول في المحلول. وتترسب أنابيب SWNTs على غشاء المرشح بشكل غشاء متشابك يمكن تقشيره ميكانيكياً. وتعد هذه القشيرة نقطة انطلاق مشتركة لدراسة خصائص معينة للأنابيب وطريقة تحضيرها.

وثمة مسألة أخرى تتعلق بالتنقية لإزالة جسيمات المحفز المعدني، التي تمنع الاستفادة من درجة الحرارة العالية في بلورة SWNTs، وأنها مع التسخين الشديد، يمكن

أن تحلل الأنابيب نفسها تحللاً حرارياً (pyrolyze). علاوة على ذلك، فإن بعض المعادن المحفزة دوامات (غزول) نووية غير مزدوجة (Unpaired nuclear spins) ، الذي من شأنه جعل دراسات الرنين المغناطيسي النووي ^{13}C (^{13}C Nuclear Magnetic Resonance –NMR) والرنين الإلكتروني الدومي (Electron Spin Resonance (ESR)) للأنابيب النانوية صعبة للغاية. ويمكن تحقيق إزالة جزئية في الأقل إذا تعرضت المحفزات إلى: المعالجة مع حمض الهيدروكلوريك الذي يذيب الجسيمات المعدنية المحفزة ويحولها إلى كلوريدات معدنية ذائبة ولكنه لا يتفاعل بشكل ملحوظ مع مواد الكربون. ويمكن بعد ذلك استرداد الأنابيب السليمة عن طريق الترشيح. وإذا غُلّفت العوامل المساعدة في البصل الغرافيتي بحيث لا يمكن فتحها بواسطة الأكسدة، ستكون التنقية هنا هي التحدي الأكبر، ولكن الفصل المغناطيسي قد يكون ممكناً. وهذا يتطلب شطفاً معلقاً جيد الانتشار لأنابيب نانوية موزعة جيداً خلال حقل مغناطيسي غير متجانس. وهنا سوف تتحسس الجسيمات المغناطيسية المحفزة المجال المغناطيسي في شكل قوة وسوف تتجذب ، في حين تمر أنابيب SWNTs (التي هي ليست سوى مادة بارامغنطيسية ضعيفة) عبر المجال. للأسف، لم تكن الكروماتوغرافيا المغنطيسية ناجحة تماماً، وبقيت كفاءة إزالة المحفز تمثل مشكلة بديهية.

يمكن لخطوات التنقية المختلفة التي يتم تطبيقها بشكل تسلسلي على الأنابيب النانوية أن تكون ضارة، فتترك الثقوب والمجموعات الوظيفية الممتزة كيميائياً (Chemisorbed) على جدران أنابيب الجرافين. وتدمر الأكسدة الرطبة عادة بلورية (Crystallinity) الحزم، ربما بسبب إقحام جزيئات حمض في فجوات الحبل.

لهذه الأسباب، تتبع التنقية في بعض الأحيان بعملية تلدين (Annealing) في الفراغ عند درجة حرارة عالية (1100–1200°C) لإزالة بعض المجموعات الممتزة والمنتجات المنحلة المتبقية نتيجة التكثيف الراجع بالامتزاز الفيزيائي. يسترد التلدين (Annealing) بلورة الحبل ويصحح ظاهرياً العيوب في جدران الأنابيب النانوية، رغم أنه أثبت أن هذه المعالجة غير مكتملة حتى عند المعالجة بدرجة حرارة مرتفعة.

الجدول 2.6 تقنيات توصيف المميزات المطبقة عادة على أنابيب الكربون النانوية

التقنية	المعلومات التي يتم عادة الحصول عليها	المراجع
المجهرية الإلكترونية الانتقالية (TEM)	البنية الذرية وفوق جزيئية	[19]
مجهرية الإلكترون الماسح (SEM)	معلومات البنية الماكروية، تستخدم بعض الأحيان اختبارات التنقية	[12]
الحيود بالأشعة السينية(XRD)	البنية فوق جزيئية	[10,11]
مطيافية رامان (RS)	توزيع القطر	[20]
المطيافية الفلورية (FS)	إلكترونيك DOS	[21]
الرنين المغناطيسي للحالة الصلبة(NMR)	البنية الإلكترونية	[22]
مطيافية الرنين للإلكترون البارامغنطيسي (EPR)	بنية الـــ SWNTs المقحمة، محتوى المحفز	[23]
درجة حرارة الامتزاز المبرمج (TPD) مع المطيافية الكتلية	طاقة الترابط، المقدار، ومكونات الأنواع الممتزة كيميائياً والممتزة فيزيائياً	[24]
تحليل الجاذبية الحرارية (Thermogravimetric analysis–TGA)	درجات حرارة احتراق الـــ SWNTs، محتوى المحفز	[25]
التبعثر النيوتروني غير المرن (INS)	فونون DOS	[26]
المسح النفقي (STM)	البنية الذرية، إلكترونيك DOS	[27,28]
مجهرية القوة المغناطيسية (AFM)	البنية فوق جزيئية، التعاطي المباشر	[29]
قياسات الانتقال (TM)	التوصيل الإلكتروني والحراري، القدرة الحرارية	[30–32]

2.4.6. توصيف المميزات Characterization

يعرض علماء المواد عادة تقنيات توصيف المميزات لتحديد أو تقييم مادة غير معروفة. وقد نستبق الحدث في مناقشة صفات SWNTs قبل مناقشة الطرق المستخدمة في تحديدها. من ناحية أخرى فإن المعرفة المسبقة لبنية وخصائص الأنبوب النانوي يساعد كثيراً في فهم وتفسير بيانات التوصيف. لاسيما وأن فحص الأنابيب النانوية يتم بواسطة عدد كبير من التقنيات. ولقد تم تلخيص الكثير من هذه التقنيات في الجدول 2.6 مع قائمة بمراجع مفتاحية لكل تقنية على الرغم من أن هذه القائمة ليست شاملة. ومع أن

بعض التقنيات الواردة هي تقنيات أساسية لدراسة الأنابيب النانوية إلا أنها لاتزال تستحق مزيداً من المناقشة. علماً أننا عبر هذا الفصل، سيكون تركيزنا على الـــ SWNTs.

1.2.4.6. الحيود Diffraction

المجهرية بالإلكترون الانتقالي (النفاذي) (Transmission Electron Microscopy TEM)، ومسحوق الحيود بالأشعة السينية (Powder X–Ray Diffraction XRD، والتشتت المرن النيوتروني (Elastic Neutron Scattering) ثلاثة من الطرق الأكثر شيوعاً للتحقيق في بنية الأنابيب الكربونية النانوية[د]. وهذه الطرق، وهي تقنيات تكميلية، لكنها تختلف اختلافاً جوهرياً من حيث إن الإلكترونات والنيوترونات تتفاعل مع الأنوية، في حين أن الأشعة السينية تتفاعل مع إلكترونات الروابط. لذلك، فإن كلّاً من المجهرية الإلكترونية وحيود النيوترونات يستكشف مكنون العينة، بينما يستكشف XRD الكثافة الإلكترونية.

بالطبع، فإن التقنيات هذه تعطي في النهاية نفس المعلومات البنيوية لأن كثافة الإلكترونات يتم تحديدها من خلال كمون العينة (Specimen potential). وإن إحدى التحديات في تحليل أنابيب الكربون النانوية بواسطة الحيود هو أن للكربون عاملَ تشتتٍ (Scattering factor) صغيراً ناتجاً من عدده الذري المنخفض. ويبقى عامل تشتيت الإلكترونات كبيراً بما يكفي لإعطاء شدة يمكن قياسها في عينة ذات حجم صغير جداً (ربما عشرات من وحدات الخلايا). هذا وإن قدرة تشتت الأشعة السينية هي 10^{-4} من قدرة الإلكترونات، مما يعني أن قياس الشدة يمكن الحصول عليه فقط من الحجوم الماكروية[هـ]. والوضعية حتى أكثر كارثية بالنسبة إلى النيوترونات، التي لديها عامل تشتت أصغر من عامل تشتتها للأشعة السينية بسبب شحنتها المحايدة (لا شحنة لها).

أما بالنسبة إلى أنابيب الكربون النانوية، فإن الـــ TEM عادة يستخدم للحصول على صور عالية الاستبانة للجزيئات (استبانة من 0.1 nm ممكنة مع مجهر جيد). في هذا النمط، يشتق التباين (Contrast) من سماكة الكتلة، على سبيل المثال، العدد الذري

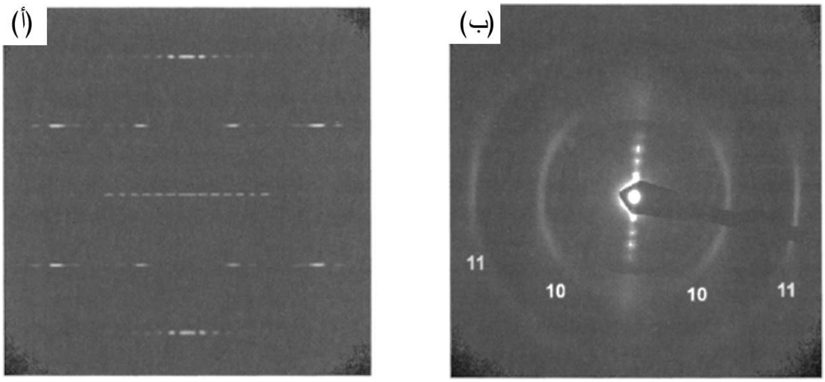
[د] يُصنف معظم الأشخاص TEM على أنها تقنية تصوير. ولكن، الحصيف من الآراء يقول إن TEM هو جهاز حيود يحافظ على الطور (Phase-conserving diffractometer). وإن أي شخص عالم بـ TEM يقدر أن "جهاز حيود" هو وصف أفضل بكثير لوظيفة الجهاز من وصفه كـ "مجهر".

[هـ] بطبيعة الحال، يمكن الحصول على الشدة المقاسة من أحجام صغيرة إذا تكاملت شدة التشتت خلال فترة زمنية أطول بكثير مما هي خلال العمل في تجربة نموذجية. القضية الحقيقية هي نسبة الإشارة إلى الضوضاء، وليس حجم العينة.

المتكامل في الذرات التي يتم اعتراضها من قبل حزمة إلكترونية موازية خلال مرورها عبر العينة. فإذا كان للعينة ثلاثية الأبعاد سماكة كتلية صغيرة بما فيه الكفاية ، يمكن التعامل معها كنوع من الإسقاط ثنائي الأبعاد في اتجاه الحزمة، وبالتالي فإن الصورة هي إسقاط مباشر لكمون العينة. يسمى ذلك "طور الجسم الضعيف التقريبي" (WPOA أو Weak Phase Object Approximation). ومع أن كل ذلك تفاصيل تقنية، إلا أننا نثير ذلك للسبب التالي: يفي SWNT المعزول WPOA، بحيث يمكن تفسير صورتها مباشرة : ويكون التباين في ذروته حينما تكون الحزمة مماسة (Tangent) لجدران الأنبوب (لأن الحزمة تعترض معظم ذرات الكربون)، وبالتالي فإن الصورة تكون عبارة عن خطين متوازيين متباعدين بقطر الأنبوب. لا يمكن عادة استبيان صفيحة الجرافين مباشرة. ولكن، حتى حزمة متوسطة الحجم من SWNTs هي سميكة جداً بحيث يكون الجسم ذا طور ضعيف. إن الصورة أكثر تعقيداً، مما يؤدي إلى أنماط تداخل Interference patterns لا يمكن تفسيرها مباشرة. وحتى العلماء من ذوي الخبرة يمكن أن يفشلوا في إجراء هذا التمييز، وهذا يؤدي في بعض الأحيان إلى سوء تفسير البيانات المجهرية. وهنالك عيب واحد لـــ TEM هو أن الأنابيب النانوية تتحلل بسرعة عندما تتعرض لظروف إضاءة معينة (تدفق الإلكترونات والطاقة، أو الإثنان معاً)، مما يحد من الزمن الذي يمكن خلاله ملاحظة العينة بدون تعريفها للضرر.

مع استخدام التصوير (Imaging) يصبح ممكناً قياس أقطار SWNT مباشرة وكذلك التباعد بين طبقات الـــ MWNT، وللحصول على فكرة عامة عن تكوين العينة ونقائها. من حيث المبدأ، يكون تحديد البنية كمياً ممكناً باستخدام حيود الإلكترون. وفي ما يخص أهداف هذا الفصل، فإن فهم تفاصيل الحيود أقل أهمية من فهم قوة هذه التقانة ومحدوديتها. وهنا يصلح معيار ايوالد Ewald criterion المعتاد لحيود الإلكترون : أن النمط الملاحظ هو صورة تقاطع كرة ايوالد مع الحجم التبادلي (Reciprocal volume). وحيث إن الحجم التبادلي يتم الحصول عليه بواسطة تحويل فورييه (Fourier transform) للبنية الحقيقية، ولأن تحويل فورييه لأسطوانة هو دالة بسّل أسطوانية (Cylindrical Bessel function)، لذا تتميز أنماط SWNT بـــ (1) أسطوانات عقدية أحادية المركز مع محور الأنبوب، و (2) تكشف عن إهليلجية (Helicity) شبكة الجرافين التأسيسية. هذا ولقد تم حذف الرياضيات التفصيلية هنا، إلا أن بحثاً نهائياً حول حيود الإلكترون للأنابيب النانوية قد نشر من قبل أميلينكس Amelinckx وزملائه[19] يحتوي

على هذه التفصيلات الرياضية. يبين الشكل 14.6 أنماط محاكاة لأنبوب (10,10) معزول. وعادة تكون الانعكاسات في الأنماط التجريبية لـــ SWNTs المعزولة ضعيفة بسبب صغر حجم كل من عامل التشتت وحجم العينة. لهذا السبب، لا نألوا أيَّ جهد في تحديد الأرقام القياسية (*m،n*) لـــ SWNT من بيانات الحيود التجريبية[و].



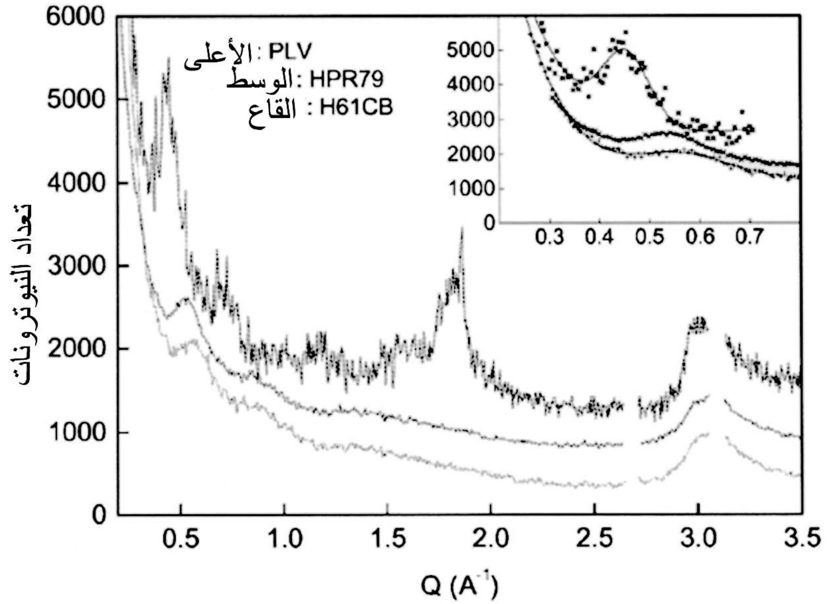
الشكل 14.6 (أ) نمط محاكاة حيود إلكترون لـــ SWNT معزول (10,10) عند ورود عمودي (على سبيل المثال، مع حزمة إلكترونية عمودية على محور الأنبوب). (من المرجع 19 بإذن من IOP للنشر المحدودة) (ب) نمط حيود الإلكترون من ضمة (bundle) SWNT. أشير إلى انعكاسات شبكة من كل من الحبل والجرافين. تحدد الدائرة منطقة من خارج النمط حيث يتم تعزيز تباينها لمزيد من الوضوح. ولذلك، فإن الدائرة هي تحليل اصطناعي وليس جوهرياً للنمط (من المرجع 53).

يمكن بسهولة تقييم ترزيم SWNTs في حبل بواسطة حيود الإلكترون. يظهر نمط الحبل، كالمثال الوارد في الشكل 14.6 ب، كتراكب أنماط SWNT متعددة مع صف إضافي من الانعكاسات العمودية على محور الحبل. إن هذا الصف الإضافي الاستوائي ناتج من الشبكة (Lattice) ثنائية الأبعاد للأنابيب، والتباعد بين البقع على طول هذا الصف يرتبط مع تباعد سطوح الشبكة التي تحتوي على اتجاهات كل من محور الأنبوب ومحور المنطقة للنمط. بما أن هذا التباعد أكبر من تباعد السطوح الذرية، فإن انعكاسات شبكة الحبل عند Q ستكون منخفضة. (لنمط حيود MWNT صف مماثل يمكن من خلاله تحديد التباعد بين الطبقات.) علاوة على ذلك، فإن فسيفساء الكيراليتي Chiralities ضمن حزمة يعني أن تراكب بقع شبكة الجرافين المنفصلة مرتبطة بكل أنبوب فردي وتشكل

[و] تحديد البنية معقد أيضاً نتيجة الأطوار النسبية للحزم المحيدة diffracted beams التي يتم فقدانها عندما يتم تسجيل نمط الحيود على غشاء. وقد تم تطوير حلول ذكية لمشكلة الطور هذه في مجال البيولوجيا البنيوية.

أقواس مستمرة في نمط الحبل. إن هذين القوسين 10 (Q = 2.94) و 11 (Q = 5.09) ممركزين على خط الطول (Meridian) ، الذي هو موازٍ لاتجاه الفضاء الحقيقي لمحور الأنبوب النانوي. والزاوية المقابلة لهذه الأقواس ناتجة جزئياً من توزيع الكيراليتي (Chirality distribution) في الضمة. يحصل التوسع الزاوي لكل من الشبكة الاستوائية وشبكة الجرافين بسبب أي تشويه في الانحناء أو أي اختلال خطي في الحزمة.

فيما تتمكن المجهرية الإلكترونية أن توفر مجساً موقعياً للعينة، فإن الحساسية الضعيفة للأشعة السينية وللنيوترونات تحتم حجوم عينة كبيرة. وبما أنه لا توجد بلورات أنابيب نانوية كبيرة مفردة، و XRD وحيود النيوترونات طرق تستخدم مسحوق متوسط لعينات متعددة البلورات (Polycrystalline) (أي حبال متعددة). لهذا السبب، فإن انعكاسات لا تناحي (Anisotropy) الجرافين *hk*0 ، يؤدي إلى شكل وارن الخطي (Warren lineshape) (بداية حادة مع ذيل تدريجي كدالة وظيفية لازدياد زاوية التشتت لقمم حيود الجرافين).



الشكل 15.6 أنماط حيود النيوترون لمساحيق من ثلاث عينات من أنابيب نانوية مختلفة. يبين المنحنى في الصورة الضمنية انتشار غاوسي مطابقاً لأقوى ذروة حبل شبكة. وتعزى الميزة عند $^{-1}$ 1.8 ~ Q في نمط PLV إلى وجود قواقع غرافيتية التي بقيت بعد التنقية (من المرجع 25 بإذن من Elsevier Science B.V)

أصبح الحيود XRD التقنية المختارة للتقصي الروتيني في تبلور شبكة الحبل. ويعني ثابت الشبكة الكبير لضمة أنابيب نانوية (~1.7 nm) أن الانعكسات ذات الصلة تكمن عند تشتت الزوايا الصغيرة، قريبة جداً إلى مركز حيز الحيود، وكذلك داخل ذروتي (قمتي) الجرافين 10 و 11. وكما هو الأمر في نمط حيود الإلكترون، فيمكن تضمين الشدة في نمطي حيود الــ XRD والحيود النيوتروني بواسطة دالة بسّل الأسطوانية الشكل الناتجة من كل SWNT. ويبين الشكل 15.6 نمط حيود نيوترونات نموذجي لمواد SWNT متعددة البلورات (Polycrystalline)، مع الإشارة إلى أهم السمات فيها. ولقد أثبت حيود الــ XRD أيضاً أنه مفيد في تقييم قطر الحبل (أي طول التماسك (Coherence length) من اتساع (Peak breadth) الذروة وتمدد الشبكة خلال الإشابة البينية (Interstitial) للقنوات بين الــ SWNTs.

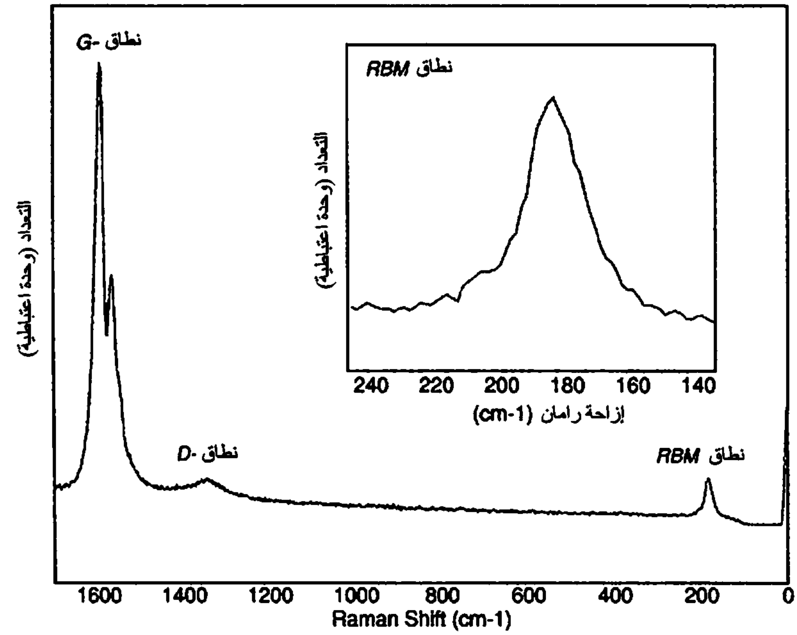
2.2.4.6 مطيافية رامان Raman spectroscopy

إن التطبيق الأكثر شيوعاً لمطيافية رامان على الأنبوب النانوي يتمثل في تحديد توزيع القطر ضمن عينة كبيرة الحجم. تنطوي الطريقة على التحسس بواسطة ضوء الليزر لذبذبات لما بين الجزيئات وللحالات الإلكترونية للمواد. تحفز حزمة أشعة أحادية اللون (Monochromatic) الإلكترون المرتبط إلى حالة "ظاهرية" مثارة. وحيث إن هذه الحالة المثارة لا تحصل عند تشتت الطاقة، لذا تنحل طاقة الإلكترون فوراً إلى حالة حقيقية متاحة ضمن النطاق الفرعي الإلكتروني نفسه، مما يؤدي إلى انبعاث فوتون. أحياناً هذا الحدث يكون غير مرن (Inelastic) بحيث يصبح للفوتون المبتعث (المشتت) طاقة أكثر أو أقل من الفوتون الساقط (Incident photon).

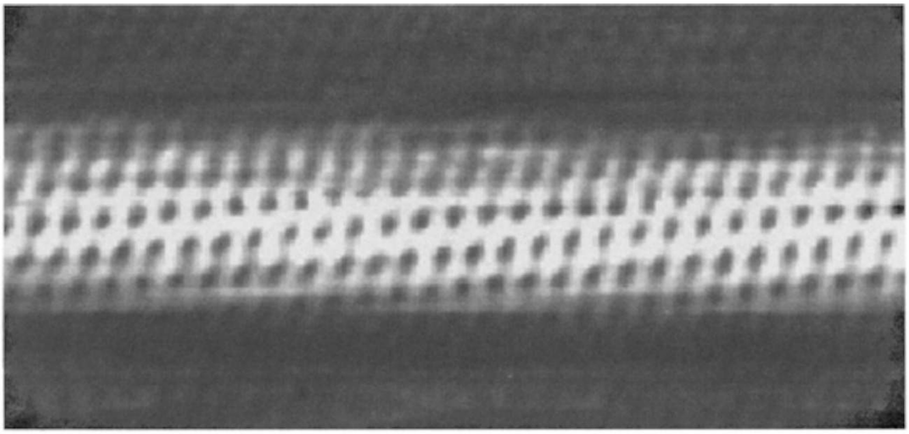
يعود فرق الطاقة هذا إلى انتقال الذبذبات المصاحبة أثناء عملية الإثارة الإلكترونية واضمحلالها (Excitation–decay process) ، ويطلق عليها إزاحة رامان (Raman shift). وهكذا، فإن إزاحة رامان تتوافق مع الطاقة بين أنماط الذبذبات المسموح بها في العينة. وعادة، يتحسس رامان الانتقالات من أنماط صوتية (وهي دائماً مأهولة) إلى أنماط بصرية غير مأهولة. وإن المتجه الموجي (Wavevector) الإلكتروني $\vec{k}$ للإلكترون المعني لا يتغير في عملية التبعثر (Scattering).

كما تم شرحه سابقاً، فإن RBM لــ SWNT هو رامان نشط بسبب تماثله. لذلك، فإن طيف رامان (أي الشدة مقابل إزاحة رامان) لعينة من الأنابيب النانوية هو

تحسس مباشر لــ RBMs المسموح بها، وبالتالي لتوزيع القطر، أنظر المعادلة (7.6). وهنالك توضيح واحد: الفصل بين تميُّزات فان هوف Van Hove singularities في DOS الإلكترونية تعتمد أيضاً على القطر وسيساوي هذا الفصل قطراً معيناً لــ SWNTs طاقة الفوتون الساقط. يمكن أن يكون الارتفاع إلى حالة حقيقية بدلاً من حالة افتراضية، مما يزيد من احتمال الإثارة بعامل 100−10000. وبناء عليه، فإن هذه الأنابيب التي ترنّ (Resonate) مع الطول الموجي الوارد يرجح أن تسفر عن إزاحة رامان لهذا الإشعاع. وبهذه الطريقة، تتعلق شدة رامان لــ RBM معين بالطول الموجي الساقط. إن هذا التعزيز في رنين أنابيب معينة فقط يجعل من المستحيل تقريباً ربط شدة رامان مع عدد الأنابيب بقطر معين. إن رامان هو الأكثر نفعاً في تحديد النقاط النهائية، وليس الشكل، لتوزيع القطر. بالإضافة إلى الــ RBMs، هنالك نطاق آخر من القمم يسمى النطاق−D الذي تتعلق شدته في جزء من الكربون غير المنتظم في العينة. ويستخدم النطاق−D في بعض الأحيان كمقياس وصفي لنقاء العينة. ولقد تمت الاشارة إلى بعض السمات البارزة لأطياف رامان النموذجية في الشكل 16.6.



الشكل 16.6 طيف رامان لمواد من أنابيب نانوية منقاة بالحمض. السمات الطيفية المهمة هي (أ) أنماط $E_{2g}(2)$ (النطاق−G)، (ب) النطاق−D ، و (ج) أنماط A_{1g} (النطاق−RBM). المنحنى الداخلي: تفاصيل النطاق RBM. (من المرجع 53).



الشكل 17.6 صورة مجهرية باستبانة المسح الذري النفقي لـــ SWNT (11,7) وحيد. يتم تحديد المؤشرات (Indices) بالقياس المباشر لزاوية مراون (Chiral angle) (7°) وقطر (1.3 نانومتر). (من المرجع 28 بإذن من دار ماكميلان للنشر المحدودة).

3.2.4.6 مجهرية المسح النفقي Scanning tunneling microscopy

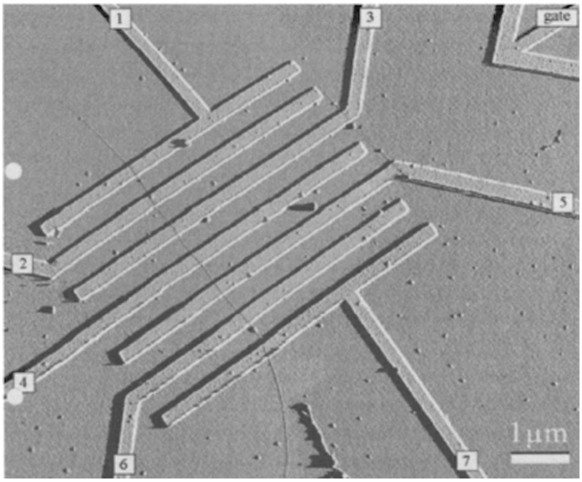
تعد مجهرية المجس الماسح (Scanned probe microscopy) من أهم الطرق في دراسة الأنظمة النانوية، وقد تم تكريس فصل كامل لها في هذا الكتاب (انظر الفصل الثالث). وبالنسبة إلى أنابيب الكربون النانوية فإن مجهرية المسح النفقي (STM) ، على وجه الخصوص محور العديد من الدراسات التجريبية. يمكن إعداد نماذج STM بواسطة طلاء دوامي (Spin–coating SWNTs) معلق في مذيبات عضوية على ركيزة ذهب Au (111). يتم إنجاز أعمال التصوير عند درجة حرارة منخفضة (≤77 K) وضغط سلبي كبير. ويتم تحييز رأس STM وتقريبه من العينة بحيث يتم توليد تيار نفقي عبر حاجز الفراغ (Vacuum barier). وبمجرد حصول مسح من قبل الرأس يتم تغيير الارتفاع للحفاظ على التيار النفقي ثابتاً. إن ازاحة الرأس هذه تضع بمجملها خريطة للطبولوجيا الإلكترونية للعينة، وتولّد صورة مستبانة ذرياً (Atomically resolved) . ويبين الشكل 17.6 صورة STM لـــ SWNT. في الشكل يبدو التناظر السداسي لشبكة الجرافين واضحاً، ويمكن تحديد المؤشرين (*n, m*) للأنبوب عن طريق الملاحظة.

تكمن قدرة الـــ STM في قابليته على تحديد البنية الذرية وكثافة الحالات الإلكترونية للـــ SWNT. ويتم الحصول على هذا الأخير عن طريق مطيافية المسح النفقي (STS)، حيث يتم إيقاف المسح والتغذية المرتدة (Feedback) إلى الرأس. وهكذا

مع الرأس ثابتاً في الموقع، يتم مسح التحيز، ويتم تجميع التيار النفقي كدالة فرق الجهد. وتتناسب تفاضلية الموصلية بالنسبة إلى الفولتية dI/dV طردياً مع كثافة الحالات، لذلك فإن تفاضلية (Differentiation) البيانات التي تم جمعها تعطي المكان الفضائي للـ DOS. وإن الانحياز الإيجابي للرأس يوجه الإلكترونات خارج الـ SWNT، راسماً خرائط الحالات المأهولة، في حين أن الانحياز السلبي يقحم الإلكترونات في الـ SWNT، راسماً خرائط الحالات غير المأهولة. باستخدام STM لتبيان كل من البنية الذرية والـ DOS للأنبوب نفسه، وهي العلاقة المشتبه فيها بين الكيراليتي (chirality) والخصائص الإلكترونية لـ SWNT التي تم اختبارها تجريبياً.[27,28] وقد استخدمت المنهجية ذاتها لتأكيد الاضطراب المكاني لـ DOS الـSWNT بواسطة إشابة دخيلة Extrinsic dopant.[33]

4.2.4.6 قياسات النقل Transport measurments

يمكن قياس الموصلية الكهربائية، والموصلية الحرارية، والقدرة الحرارية (Thermopower) لحصيرة SWNT بسهولة عن طريق لصق أطراف مناسبة لعينة ماكروية. من ناحية أخرى، يتطلب قياس خصائص النقل لـ SWNT وحيد قدراً كبيراً من البراعة.



الشكل 18.6 صورة مجهرية بالقوة الذرية (Atomic force microscopy) لـ SWNT معزول ومرسب على سبعة إلكترودات من البلاتين بواسطة الطلاء الدومي spin-coating من محلول (Dichloroethane). ثنائي كلور الإيثان. الركيزة هي SiO_2. يستخدم إلكترود إضافي للبوابة الكهروستاتية. (مستنسخة بإذن من C. Dekker).

لقد بوشر في الوقت الحاضر فقط، بقياس الموصلية الكهربائية للـــ SWNT الفردية بشكل مباشر. وتعود الصعوبة الرئيسية في ذلك إلى التماسات الكهربائية المعتمدة ووضعها في تشكيل يسمح بحساب مقاومة التماس. (يرى البعض أن تشكيلة للتحسس مكونة من أربعة مجسات هي الأمثل لهذا الغرض). وإن أبسط طريقة هي في الطلاء الدومي (Spin–coating) لـــ SWNTs على ركيزة عازلة حيث يتم تنميط الإلكترودات فوقها. ويتم تصوير العينة بواسطة مجهرية القوة الذرية (AFM) لتحديد موقع أي أنبوب متموضع عند الإلكترود الصحيح. فعلى سبيل المثال، يظهر الشكل 18.6 صورة AFM لـــ SWNT يحتوي على سبعة إلكترودات ممتدة فوق ركيزة SiO_2. يمكن استخدام طرف (Lead) قريب إضافي كإلكترود بوابة مقرن سعوياً، كما يمكن للركيزة نفسها أن تقوم بذلك إذا كان السليكون تحت طبقة الأكسيد العازلة قد أشيب بشدة. ويمكن أيضاً استخدام رأس الـــ STM كإلكترود متحرك. هذا وينطوي النهج البديل على استخدام حزمة أيون مركزة (FIB) لوضع أطراف مباشرة على أعلى الأنبوب النانوي، علماً بأن استخدام هذه الطريقة الأكثر تعقيداً هي أقل شيوعاً. لقد أجريت تجارب مماثلة على حزم من SWNT وMWNTs. بينما يتوفر غيرها من التقنيات المختلفة المتبعة لقياس ظواهر النقل من خلال الجزيئات، فإن كثيراً من هذه لا يزال يتعين تطبيقها على الأنابيب النانوية.

تعرض القياسات متعددة المجسات (Multiprobe) للـــ SWNTs كالمبين في الشكل 18.6 هضبات (Plateaus) لتيار غير صفري في طيف الـــ V–I.[34] ويثبت ذلك عملية النقل الباليستي (أي بدون تبعثر)، التي يعتقد أنها تكون النمط السائد للتوصيل الإلكتروني في SWNT .

5.6 التعديل Modification

لقد أصبح ممكناً في بناء الجسور، والطائرات، وحتى في الرقائق الميكروية تفصيل خصائص المواد المختلفة لتتناسب مع غرض معين. فالفولاذ يمكن سبكه وتطبيعه (Tempered) إذا كان المطلوب متانة أكثر، ويمكن إشابة السليكون لتغيير موصليته.

إن هذه القدرة على هندسة مادة معينة لتقوم بشيء معين تحرز أهمية أكبر في مجال تكنولوجيا النانو، حيث يتوفر القليل من البدائل المتاحة إذا تبين أن مكوناً جزيئياً معيناً لا يتناسب مع الغرض المتوخى منه. فإن جانباً من جاذبية أنابيب الكربون النانوية

هو أن بنيتها وتكوينها يجعلها قابلة للتعديل كيميائياً. وفيما لا يمكن توليف خصائص ألأنابيب النانوية بشكل منهجي، إلا أن هنالك العديد من الأمثلة التي لا جدال فيها عن التغييرات في الخصائص بسبب التوظيف. في هذا القسم، وصفنا بعض هذه الطرق والمواد التي تؤسس عليها الأنابيب النانوية والتي تؤثر فيها. وهنالك ثلاثة طرق رئيسية لتحقيق ذلك وهي : تعديل التساهمية (Covalent modification)، الامتزاز الفيزيائي (Physisorption)، والتعبئة (Filling).

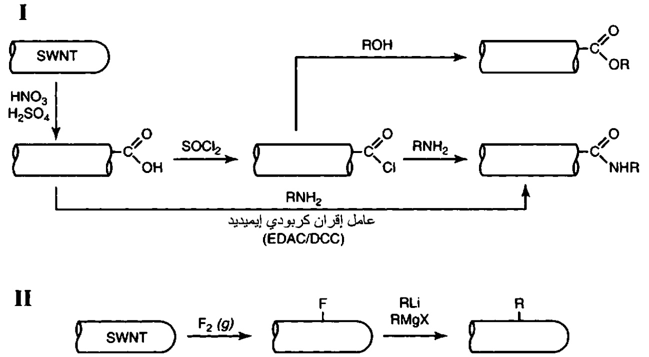
1.5.6. تعديل التساهمية في أنابيب الكربون النانوية

Covalent modification of carbon nanotubes

كان القصد من الغزوات الأولى في توظيف التساهمية تحسين ذوبان الـ SWNTs، المقاومة جداً للترطيب. تفتقد SWNTs لمجموعات توظيفية سطحية التي من شأنها أن تكون مواقع رئيسية للاشتقاق (Derivatization)، وجدرانها الجرافينية المقوسة بلطف مستقرة من ناحية الطاقة ما يجعل ذرات الكربون المكونة غير متفاعلة. وقد وصف في وقت سابق أن المؤكسدات القوية المستخدمة في التنقية يمكن أن تربط المجموعات – COOH، في المقام الأول، مع نهايات الـ SWNTs وأيضاً مع مواقع مجهدة (Strained) أو مخلخلة ومشوهة على جدرانها الجانبية. ولقد هدفت المحاولات السابقة إلى إذابة الـ SWNTs في المذيبات العضوية وذلك لاستبدال جزء الحمض هذا بهيدروكربونات طويلة السلسلة. وفي الواقع، حقق تحويل الحمض الكربوكسيلي إلى أميد الـ (Octadecylarnine) عبر كلوريد حمض معتدل، نجاحاً في زيادة ذوبان SWNTs في الكلوروفورم، وثنائي كلورو ميثان، ومختلف المذيبات العطرية.[35] ولقد أصبح هذا البرنامج وسيلة عامة لإنشاء أميد أو استر الروابط لـ SWNTs. ومنذ ذلك الحين استغلت هذه الحقيقة. لتجميع SWNTs معاً إما عن طريق جسور أميد تساهمية أو عن طريق التوصيل بأوليغونوكليوتيدات (منقوص نويتيد) الحمض النووي التي يمكن تأسيسها مزدوجة مع فروع مكملة في أنابيب أخرى.

إن الإضافة التفضيلية (Preferential) لمجموعات COOH – إلى نهايتي الأنبوب النانوي تعني ضرورة إيجاد خطة بديلة لإضافة جدار جانبي كفوء. ويمكن إضافة بعض المركبات الحساسة للكثافة الإلكترونية (Electrophilic compounds) ، بما في ذلك الكربين ثنائي الكلور (Dichlorocarbene)، مباشرة إلى الجدران الجانبية للـ SWNT، وعلى نفس الغرار يتمكن الهيدروجين أن يصل إلى تغطية 9%~ بواسطة

اختزال بيرش Birch . وفيما توفر هذه الطرائق نقطة انطلاق لمزيد من الاشتقاق (Derivatization)، إلا أن الطريق الأكثر شيوعاً للإضافة إلى الجدار الجانبي هي من خلال الفلورة. ويمكن فلورة (Fluorination) الأنابيب النانوية بسهولة عن طريق تدفق غاز F_2 المخفف مع He عند درجات حرارة منخفضة (150–325°C). ويمكن الحصول على اتحادات عناصرية Stoichiometries قريبة من C_2F من دون تحلل الأنابيب.[36] إن استبدال مجموعة الألكيل الكفوء بالفلور يصبح بعدئذٍ ممكناً باستخدام كواشف Alkyllithium غير المعاقة (Sterically unhindered) alkyllithium phenyl) ، وكواشف غرينارد Grignard (alkylmagnesium bromide)، أو alkoxides (ميثوكسيد الصوديوم sodium methoxide). وتنفذ هذه التفاعلات ببساطة عن طريق صوتنة (Sonication) الأنابيب المفلورة (Fluorotubes) في مذيبات عضوية مع المزيد من الكاشف.[37] وبما أن تهجين ذرات الكربون في أنبوب نانوي يجب أن تتغير لتوائم تعديل الجدار الجانبي، فيمكن لهذه الـ SWNTs المشتقة أن يكون لديها بنى إلكترونية مختلفة عمّا هو للـ SWNTs البدائي أو للـ SWNTs مع المجموعات الطرفية فقط. وأن مطيافية محلول SWNTs الألكيلي تؤكد ذلك؛ إذ لا يمكن تحسس تميزات فان هوف.[37] ومن المشوق أن الأنابيب المفلورة fluorotubes يمكن إلغاء توظيفاتها (Defunctionalized) عن طريق التفاعل مع الهيدرازين اللامائية (Anhydrous hydrazine) لاسترداد المواد البادئة الأصلية. ويعطي الانحلال الحراري للأنابيب المفلورة تحت الأرجون عند 1000°C~ أيضاً نتيجة لافتة لـ SWNTs منزوعة الفلورة، المقصَّرة بشدة، وأن الآلية المسؤولة عن هذه الملاحظة الأخيرة ما زالت مجهولة.



الشكل 19.6 مخططان لتفاعل تساهمي اشتقاقي للـ SWNTs : (I) اشتقاق حمض الكربوكسيل، و(II) الفلورة. هنالك العديد من الأشكال المختلفة لهذه المخططات.

خلاصة القول، إن هنالك طريقتين شائعتين أوليتين للاشتقاق التساهمي للأنابيب النانوية. وهما: (I) كربوكسلة (Carboxylation) يليها تحويل إلى ترابط إستر أو أميد ester or amide عن طريق حمض الكلوريد المعتدل، و(II) الفلورة يليها تفاعل استبدال مع معدن عضوي. تفضل الطريقة I تعديل الطرفية بسبب الترابط المفضل للمجموعات الكربوكسيلية مع المواقع المنفعلة (Strained sites) ، بينما الطريقة (II) هي مسار إلى اشتقاق جدار جانبي فعّال. المخططات العامة موضحة في الشكل 19.6 بما يؤهل الإذابة، والتجميع الموجه، وتعديل خاصية الـ SWNTs. إن الكيمياء التساهمية للأنابيب النانوية هي مجال مولود حديثاً، وقد تردد الكيميائيون إلى حد كبير في دراسة التفاعلات مع SWNTs بسبب عدم وجود مواد أولية من الناحية التحليلية الصرفة. عند التغلب على هذه المشكلة، فسيصبح وارداً أن حقلاً غنياً بالمعرفة سيتم الكشف عنه.

ومن الجدير بالذكر أيضاً أن الإشابات البديلة لـ SWNTs ممكنة هي الأخرى. والمشيبات (Dopants) المعتادة هي البورون والنيتروجين، التي يتوقع منها أن تسهم في الحالتين المتقبلة والمانحة على التوالي، في بنية النطاق. يمكن التوصل إلى بعض الاتحادات العناصرية (Stoichiometries) كـ $B_xC_yN_z$ إما في الموقع خلال التركيب بالتفريغ القوسي أو عن طريق الانحلال الحراري في طور الغاز.

2.5.6 الامتزاز الفيزيائي لأنابيب الكربون النانوية

Physisorption to carbon nanotubes

يشمل الامتزاز الفيزيائي كلاًّ من الامتزاز السطحي (Surface adsorption) والإقحام (Intercalation) . وتقع الأقنية ثلاثية التناظر (Trigonal) وذات البعد الواحد بين الـ SWNTs في حزمة وهي مواقع واضحة لإدراج إشابات دخيلة. ويمكن لهذه الإقحامات (Intercalants) أن تنقل الشحنة من أو إلى الأنابيب النانوية مسببةً الحد الأدنى من الاضطراب لأنابيب الـ DOS الجوهرية. إن كلاًّ من البوتاسيوم والبرومين مقحم (Intercalant) أيوني وأصيل للغرافيت، وهي تقيم في ممرات ضيقة galleries بين صحائف الجرافين التأسيسية كأيونات (K^+ and Br_2^-). وبالمثل، يمكن إقحام الاثنين على حد سواء في أقنية حبل الـ SWNT عند اتحادات عناصرية (Stoichiometries)

من حوالى KC_8 وBr_2C_{52}. تحصل الإشابة نتيجة تعرض الأنابيب النانوية مباشرة لأبخرة K و Br_2. على الرغم من الواقع أن البوتاسيوم هو مانح إلكترون بينما البروم هو متقبل إلكترون، ينتج من الإقحام في الحالتين انخفاض في المقاومية الجسيمية بعامل 30~.[38] يشير ذلك إلى تبادل شحنات، وإزاحة مستوى فيرمي (إما صعوداً أو نزولاً) خارج نطاق الفجوة في حالة الأنابيب النانوية نصف الموصلة و/أو إلى حيث عدد حاملات الشحنة كبير في حالة الأنابيب النانوية المعدنية.

تفتح هذه الاستراتيجية إمكانية دوزنة مستوى فيرمي ليتوافق مع التميز (Singularity) في الـــ DOS، والذي يمكن أن يعزز على نحو مثير الموصلية لحبل SWNT. ولا تكون الأنابيب النانوية غير المشابة تساهمياً (Non covalent–doped nanotubes) مقتصرة على المركبات المقحمة. الـــ SWNTs المعزولة (التي تفتقد بطبيعة الحال إلى أقنية إقحام) قد تم بنجاح إشابتها–n (n–doped) عن طريق تبادل الشحنة مع بوتاسيوم السطح الممتز عند درجات حرارة تقل عن 260 K[39].

كذلك هناك امكانية في تشكيل مركبات مقحمة لأنبوب نانوي من المعادن القلوية الألكيلية بواسطة مسار كهروكيميائي. في هذه الطريقة، تخدم القلويات التي ستقحم كأنود ذواب (Sacrificial anode)، فيما تؤلف الـــ SWNTs نصف الخلية الكاثودية. في حضور الإلكتروليت (المحلول الكهربائي)، فإن الشحن الغلفانوستاتي (galvanostatic charging) للخلية يسبب إقحام أيون معدني. وقد تم اقحام كلٍّ من الليثيوم والبوتاسيوم كهروكيميائياً، ولليثيوم سعة تخزين كبيرة جداً بسبب صغر حجمه. علاوة على ذلك، فإن الإشابة الكهروكيميائية عكوسة (Reversible) جزئياً من خلال تقلّب استقطابية الخلية. عند الأخذ بالاعتبار أن حجم جزء كبير من الحبل مملوء بفُرُجات أو صدوع (Interstices)، فإن هذه النتائج تشير إلى أن الأنابيب النانوية يمكن أن تتفوق حتى على مواد الأنود المعروفة جيداً لبطاريات ايون الليثيوم. يمكن شحن حبال SWNT إلى اتحادات عناصرية من $Li_{1.23}C_6$ (الموافق لسعة عكوسة من 460 mA/g)[40]، في حين يمكن أن يشحن أنود الغرافيت المقحم ذو التكنولوجيا العالية إلى LiC_6 فقط. خلافاً لإقحام طور البخار، فإن النهج الكهروكيميائي يؤدي إلى فقد الحبل غير العكوس للتبلور (Crystallinity). يعزى هذا السلوك الغريب إلى إقحام مشترك co–intercalation للمذيب في الحالة الكهروكيميائية.

على الرغم من أن التوظيف التساهمي يزيد من ذوبان الـــ SWNTs في مختلف الأوساط، إلا أن بدائل غير تساهمية قد استخدمت لأنها لا تغير خصائص الأنابيب الإلكترونية الأصلية. ولقد كشف عن حصول ذوبان في الماء باستخدام مجموعة من خافضات التوتر السطحي (surfactants) بما في ذلك فينول أوكتيل الإيثوكسيلات Octyl phenol ethoxylate (المرادف لـــ - تريتون X-100)، وكبريتات دوديسيل الصوديوم (SDS)، وسلفونات دوديسيل البنزين الصوديومي Sodium dodecylbenzene sulfonate (NaDDBS). إن لكلٍّ من هذه المواد ذيلاً من سلسلة ألكان طويلاً ونافراً للماء، يترابط مع الـــ SWNT ومجموعة رأسية محبة للماء تتوسط التفاعل مع الماء. وقد أدى الدافع الأخير لإدخال الأنابيب النانوية في الأنظمة البيولوجية إلى اكتشاف يقول إنه حتى أن النشاء الشائع (أي الأميلوز) يلف SWNTs عبر تفاعلات نافرة للماء، مما يجعلهم مستقرين في محاليل مائية.

تحتوي بعض أفضل خافضات التوتر السطحي أيضاً على حلقات بنزين، يتوقع أن تكون ذات ألفة Affinity عالية لسطح الأنبوب النانوي بسبب تفاعلات $\pi-\pi$. ويعمل المبدأ نفسه على اتحاد حزم الـــ SWNT أو أن تكون ملفوفة ببولميرات مترافقة معينة مثل poly(aryleneethynylene) و poly(m-phenylenevinylene) . يمكن تعزيز ذوبانية SWNTs متعددة الارتباطات (polymercoordinated) بتعديل انتقائي لسلاسل البوليمر الجانبية. وبالمثل، يسهل تراصّ pi تجميع جزيئات مختلفة على الجدران الخارجية للأنابيب النانوية باستخدام ترابطات linkers جزيئية تحتوي على الكسرات المترافقةconjugated moieties . على سبيل المثال، لقد تم تثبيت البروتينات على SWNTs من خلال ترابط أميد مع (Succinimidyl ester) مع مجموعة بيرين (Pyrene group).

3.5.6 تعبأة الأنابيب النانوية الكربونية Filling carbon nanotubes

إن لأنابيب الكربون النانوية خاصية مميزة ليس لأي جزيء آخر مايشبهها: فهي لديها قناة داخلية، مفصولة عن بيئة الخارج بقوقعة من الجرافين كتيمة. علاوة على ذلك، فإن تجويف (Lumen) معظم قفص الجزيئات كالفوليرينات، والدورات الماكروية (Macrocycles) ذو بعد صفري، وأن الحيز المتاح محدود في جميع الاتجاهات، في حين يكون تجويف الأنبوب النانوي ممتداً في بعد واحد. لذلك، إذا أمكن تعبأة نواة الأنبوب

النانوي ببعض من ذرة أخرى، أو أيون، أو جزيء، فإنه يتيح إنشاء فئة جديدة تماماً من مواد متغايرة البنية وذات بُعدٍ واحد.

بما أن عدداً قليلاً جداً من المواد المعروفة لها هكذا أبعاد منخفضة ، يمكن أن يكون لهذه البنى الاصطناعية التركيبية بالكامل خصائص غير متوقعة تماماً كالطبيعة الخطية لــ SWNT المسؤولة عن العديد من صفاتها الملفتة. وإن أحد الفوائد المتوخاة من التعبئة (Filling) تبدو واضحة : لا يمكن إشابة SWNTs معزول بالإقحام. علاوة على ذلك، حتى ولو تبين أن الامتزاز(*) السطحي للبوتاسيوم يشيب الــ SWNTs المعزول، إلا أن هذه المشيبات المعرضة هي عرضة لتفاعل كيميائي ولمج(**) حراري (Thermal desorption). ليس من المرجح أن تكون هذه الطريقة متماسكة وقوية في ظل ظروف حقيقية، إلا أن مشيباً مغلفاً (Encapsulated dopant) يكون محمياً قسراً من تفاعل كيميائي أو من مزيل إشابة تلقائي (Spontaneous de-doping) بواسطة غمد الأنبوب النانوي المحيط. وبهذه الطريقة، يمكن أن تكون التعبئة وسيلة ناجعة لتوليف البنية الإلكترونية (أو غيرها من الخصائص) لــ SWNT فردي.

1.3.5.6 تعبئة MWNTs   Filling MWNTs

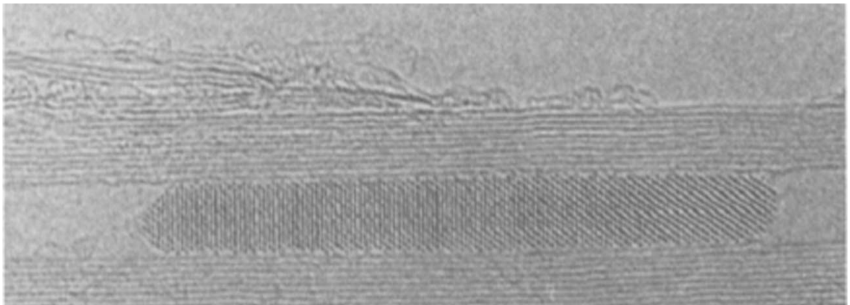
كيف يمكنك ملء وعاء نانومتري الحجم؟ لقد كرس جهد كبير لملء الــ MWNTs بسوائل ذات توتر سطحي (Surface tension) منخفض بواسطة الخاصية الشعرية (Capillarity) . ولقد تحقق ذلك من البداية من خلال عملية من خطوة واحدة، حيث فتحت قلنسوة الــ MWNTs المغطاة ومُلئت بمركب من الرصاص مجهول التركيب، وذلك بتلدين MWNTs بجزيئات رصاص مبخرة عند درجة حرارة 400°C (فوق T_m للرصاص) ولمدة ثلاثين دقيقة.[41] هذا وقد اعتمدت عمليات مشابهة (من خطوة واحدة) على طرق كيميائية رطبة، حيث يجري تفاعل مباشر بين أحماض و/أو بادئات كيميائية لمادة التعبئة مع الــ MWNTs خلال عدد من الساعات. كما تم تعبئة MWNTs بعمليات أخرى تنجز في خطوتين، حيث يتم فتح الأنابيب أولا بتلدينها عند 700–850°C

(*) الامتزاز adsorption هو التصاق، الذرات والجزيئات الحيوية، أو الأيونات، وجزيئات، الغاز السائل، أو المواد الصلبة، المذابة إلى السطح.

(**) المجّ desorption هو ظاهرة يتم بموجبها الإفراج عن مادة من السطح أو من خلاله.

في الهواء أو تحت تيار متدفق من CO_2، ثم يتم ملء الأنابيب المفتوحة عن طريق الغمر المباشر في وسط سائل أو منصهر. وغالباً ما يأخذ مركب التعبئة داخل الأنبوب بنية بلورية، إذ يمكن ملاحظة ذلك في الشكل 20.6، الذي يبين صورة بالمجهر الإلكتروني TEM لأنبوب MWNT معبأ.

تشترك هذه التقنيات مع بعضها البعض بطريقة فتح الـــ MWNTs، ويتم ذلك إما عن طريق أكسدة الهواء (ربما عن طريق الحفز بالعناصر المعدنية المتبقية في حالة عمليات الخطوة الواحدة) أو الأكسدة الكيميائية، ومن ثم سحب السائل. ولقد حدد الحد الأعلى للتوتر السطحي لمادة التعبئة (الحشوة) بالمقدار 200–100 mN/m، ولا تحصل التعبئة الشعرية فوق هذا الحد. وعلى الرغم من أن هذه القيمة تتأثر كثيراً بالقطر الفعلي لفجوة MWNT.[42] وعليه، اقتصرت، التعبئة الشعرية على المركبات ذات درجات الانصهار المنخفضة والشد السطحي القليل. تشمل الأمثلة على MWNTs المعبئة الأنابيب الحاوية على المعادن: Ag ، Au ، Bi، Re وأيضاً V_2O_5؛ La_2O_3، Pr_2O_3، CeO_2، Y_2O_3، Nd_2O_3، Sm_2O_3، $FeBiO_3$، وغيرها، Ni ، Co ، Fe ، وأكاسيد اليورانيوم، و $AgNO_3$، $CoNO_3$، $CuNO_3$، AuCl، وغيرها من أملاح النترات والكلوريد؛ ونظم سهلة الانصهار (Eutectic) $KCl–CuCl_2$ و $KCl–UCl_4$.



الشكل 20.6 صورة بالمجهر الإلكتروني (TEM) لـــ Sm_2O_3 MWNT. المسافة الفاصلة بين طبقات الـــ MWNT تقريباً 0.34 nm. تُشاهد السطوح المشبكة في الأكسيد بوضوح. (من المرجع 55 بإذن من الجمعية الملكية للكيمياء).

ويمكن في بعض الأحيان تقليص الحشوة وإزالة قالب MWNT، مما يُسفر عن أسلاك نانوية قائمة بذاتها. (ويمكن أيضاً قولبة تركيب الأسلاك النانوية بواسطة طلاء MWNTs بأكسيد معينة. وقد استخدم هذا الأسلوب لإعداد الأسلاك النانوية WO_3،

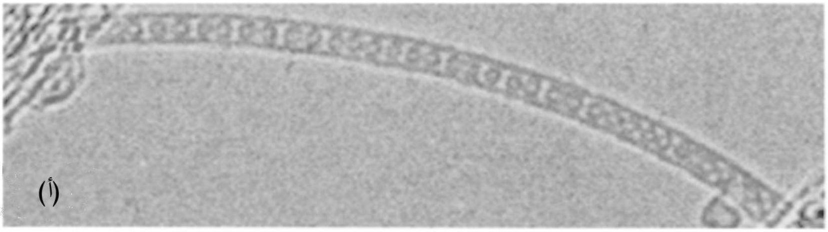
وMoO_3، و Sb_2O_5، و MoO_2 ، و RuO_2 و IrO_2). وتأخذ منتجات طرق التعبئة هذه مدى واسعاً، وربما يراوح بين 10 إلى 90 ٪.

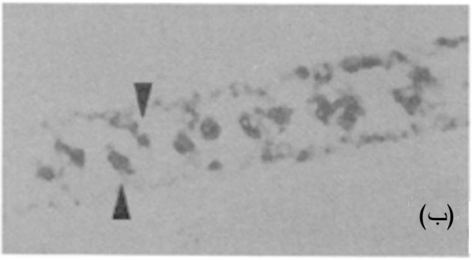
من ناحية أخرى طورت التقنيات القائمة على التفريغ الكهربائي القوسي لإنتاج أنابيب MWNTs معبأة بمختلف المعادن الانتقالية متعددة التبلور وأحاديته (الكروم، النيكل)، وبالمعادن الأرضية النادرة (Dy ، Gd ، La، Sm، Yb)، وبالمركبات التساهمية (Ge ، S ، Sb ، Se) والكربيدات. في هذه الحالة، يتم حفر أنود الغرافيت ورزمه مع وسط التعبئة مع أيٍّ من بوادئه (Precursors)، أو أيٍّ من مشتقاته، ويتم جمع MWNTs المعبأة بعدئذٍ من نتاج الترسب الكاثودي.

2.3.5.6 تعبئة الـ SWNTs — Filling SWNTs

يعتبر نقل كتلة إلى SWNTs نوعاً مختلفاً من التحدي بسبب صغر أقطارها. ولم تطور حتى الآن تقنية لتركيب أنابيبSWNTs جاهزة التعبئة. وقد ثبت أن طريقة الخاصية الشعرية المستخدمة للتعبئة ناجحة مع العناصر Ru ، Au ، Ag ، Pt ، Pd، والمركبات $KCl–UCl_4$ و AgCl–AgBr ، والـ KI. إلا أن التوتر السطحي لمعظم السوائل يمنع الامتصاص في تجويف أنبوبي قطره دون النانومتر، مما يحد من نطاق الخاصية الشعرية كطريقة صناعية كفوءة لإنتاج SWNTs تام التعبئة. من ناحية أخرى تتجاوز الغازات بطبيعتها هذا القيد الفيزيائي ويمكنها بسهولة أن تتنافذ حتى في المسام النانوية. وهذا يوحي بأن الطور الغازي (البخاري) قد يكون طريقة فضلى لإدخال أنواع من مواد دخيلة (Extrinsic) في أنابيب SWNT الدقيقة.

لعل المثال المعترف به لـ SWNT تام التعبئة هو بنية حبة البزاليا أو الـ "peapod"، SWNT @ $(C_{60})_n$ (حيث ينبغي أن يقرأ الرمز '@' على أنه "المحتوى الضمني غير التساهمي")، والذي يتكون من ترتيب ضيق التعبأة من جزيئات C_{60} متسامتة (Collinear) مع محور جدار الأنبوب النانوي المحيط.[43] تُظهر الصورة المجهرية (TEM) peapod النموذجين في الشكل 21.6 أ. تتشكل هذه المواد فوق الجزيئية (Supramolecular) بتبخير الـ C_{60}، الذي يتواجد كمادة جزيئية صلبة (fcc) ضمن شروط معيارية، ويتم فتح أنابيب SWNTs بواسطة الأكسدة.





الشكل 21.6 (أ) صورة مجهرية بالمجهر الإلكتروني (TEM) لأنبوب SWNT @ C_{60}. يحيط بالأنبوب النانوي فراغ (Vacuum) بدون أن يرتكز على ركيزة. تشكل الفوليرينات المغلفة سلسلة أحادية البعد مع دورية شبكة بطول 1.0 nm. من الممكن للحصول على بصمة الحيود من هذه البنى. (ب) صورة مجهرية (TEM) ذات لون كاذب بانتقال الإلكترون لــ SWNT @ LA_2 @C_{80}. كل قفص C_{80} يحتوي على نقطتي انتشار مركزيتين اللتين هما ذرات La فردية موجودة في الداخل.

يتم عادة إنجاز التبخير بالتلدين في الفراغ بدرجة حرارة 300–600°C، حيث تصطدم الفوليرينات المتبخرة عشوائياً مع SWNTs ، وقد تمتز فيزيائياً (Physisorbing) لفترة قصيرة بسبب تراص pi المواتي. ويبقى الانتشار الموجه إلى الفوليرينات على امتداد الأنبوب من الخارج، محتملاً. تؤدي هذه العمليات لجزيئات C_{60} الفوليرينية إلى إحداث فتحات في جدران SWNTs أو في أطرافها، تتقبل الفوليرينات داخل التجويف. ومن حسن الحظ أن حجم C_{60} هو بالضبط الحجم المناسب لدخول SWNT النموذجي مع الجزيئين المفصولين بطبقة داخلية غرافيتية تنتشر مغلفة محيط الأنبوب من الداخل. وهذا ملائم من ناحية الطاقة، وبالتالي فإن الفوليرينات تبقى في الداخل. يمكِّن الانتشار الخطي الجزيئات المقفلة لتتجمع في سلاسل دورية، مما يزيد من استقرارها.[44]

من المحتمل تشكيل مواد هرمية من SWNTs، ومن كميات من أي جزيء يتوافق مع القيود الترتيبية والديناميكا الحرارية لطريقة التعبئة بواسطة الطور البخاري المقترح. لقد تم إثبات العموميات، وتم تعبئة الــ SWNTs مع الفوليرينات المعدنية

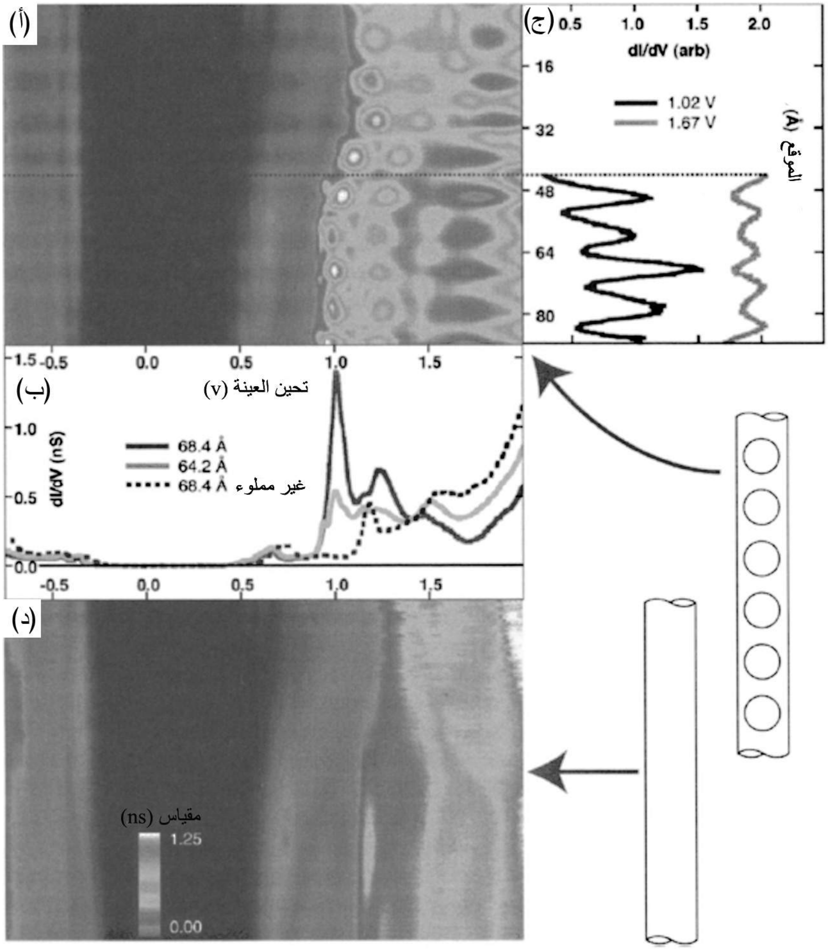
(Metallofullerenes) بما في ذلك $La_2@C_{80}$ (الشكل 21.6 ب)، $A_nB_{3-n}N@C_{80}$، (A = معادن أرضية نادرة، B = Sc أو Y)، $Gd@C_{82}$ ؛مع Metallocenes مختلفة ؛ ومع صفر Carborane. يشكل البعض، وليس جميعها، صفيفة دورية عندما تغلف. وقد تم التركيز على التعبئة مع جزيئات لها بعض ملامح البنيوية ثلاثية الأبعاد. ذلك لأن جزيئاً مستوياً (Planar) ، أو ذرة، أو أيوناً قد لا يكون كبيراً بما يكفي للاستفادة من التنسيق ثلاثي الأبعاد الذي يوفره داخل أنبوب نانوي. في هذه الحالة، تتم إزالة القوة الدافعة للتعبئة لأن الأسطح الداخلية والخارجية توفر استقراراً مكافئاً من ناحية الطاقة.

إن القدرة على إنتاج بلورات جزيئية أحادية البعد داخل SWNTs هي أداة قوية في تخليق المواد الجزيئية، وتوفير الظروف الكمومية التي يحتمل أن تؤدي إلى إنتاج موصلات إلكترونية وحرارية جديدة. علاوة على ذلك، تبين بشكل قاطع بواسطة مطيافية STM تأثير اضطراب الجزيئات المقفلة على الخصائص الإلكترونية الجوهرية لــSWNT. ويبين الشكل 22.6 أطياف STM تفاضلية موصلية تم الحصول عليها من نفس البقعة على C_{60} peapod قبل وبعد انتقالات مكوكية لجزيئات C_{60} إلى جزء خال من الأنبوب. في كلا الطيفين، يكون الــ DOS المأهول (المستحصل عليه بتحيز سلبي للعينة ، على سبيل المثال، بالدفع النفقي إلى خارج العينة) خاصية أساسية للــ SWNT الفارغ. من ناحية أخرى فإن الــ DOS غير المأهول (التحيز الموجب للعينة) يرى على أن له ملامح محددة مكانياً فقط عند تواجد جزيئات C_{60}. تبرهن هذه المواصفات تكوين نطاق ضيق من حالات غير مأهولة ناتجة من تداخل المدارات الجزيئية لــ C_{60} وللــ SWNT.[33] وليس معروفاً لغاية الآن كيف تؤثر حالات الإشابة هذه في الموصلية، ولكن من المثير للاهتمام التكهن بأن إقحام جزيئات مع ميل لسحب أو إعطاء شحنة يمكن أن يزيح مستوى فيرمي، بالإضافة إلى تشكيل حالات إلكترونية هجينة. وتبقى إمكانية إشابة SWNTs معزولة بطريقة منهجية أمراً رائعاً إذا تحقق.

6.6 تطبيقات الأنابيب النانوية Applications of nanotubes

تتضمن البنية الاستثنائية وخصائص الأنابيب الكربونية النانوية الاستثنائية، ومنها نسبة الوجاهة الباعية (Aspect ratio) عالية؛ فالشكل أحادي البعد، والقدرة على التجميع بهيئة حبال، ووجود فجوات داخلية؛ والقوة الميكانيكية العالية الليونة، والموصلية الحرارية، والموصلية الكهربائية أو المقاومة، وقابلية التعديل بواسطة التفاعلات الكيميائية،

والاستقرار الكيميائي في شكل مقياس نانوي، كلها تعطي إمكانات كبيرة للاستخدام في عدد من التطبيقات. في هذا القسم، سوف تتم مناقشة التطبيقات الحالية والمتوقعة للأنابيب النانوية الكربونية.



الشكل 22.6 أطياف الموصلية التفاضلية لـــ C_{60} peapod. (أ) الموصلية نسبة إلى الموقع (Å) وتحيز عيّنة peapod (V). لوحظت توليفات محددة مكانياً بالنسبة إلى الإنحياز الموجب للعينة فقط، أي في كثافة الحالات غير المأهولة. تتطابق دورية هذه التوليفات مع دورية الفوليرينات المقفلة. يبين كل من (ب) و (ج) الموصلية عند مكان ثابت وعند تحيز عينة ثابت. (د) الموصلية ضد الموقع نفسه على الــ SWNT بعد التنقل المكوكي لجزيئات C_{60} إلى الجزء الفارغ من الأنبوب من خلال التعامل مع رأس الــ STM. لم يلاحظ أي توليفات دورية. (من المرجع 33 بإذن من الجمعية الأميركية لتقدم العلوم).

1.6.6. الأنابيب النانوية في تطبيقات التخزين

Nanotubes for storage applications

يوفر الامتصاص (Uptake) الكبير لأيونات Li في حُصرٍ (Mats) الـــ SWNTs، المذكورة أعلاه، إمكانية أولية لاستخدام هذه المواد للبطاريات مع سعة أكبر بكثير مما كان متاحاً في السابق. إلا أنه، سرعان ما اكتشف أن مواد SWNT المحضرة والنقية تعاني حاجزين مهمين أمام هذا التطبيق التكنولوجي، أولهما: عدم حصول تفريغ فيها عند فولتية ثابتة، وثانيهما أن كمية Li الممتصة غير عكوسة (Irreversible) بحيث لا تكون كفاءة الامتصاص المبنية على أساس الوزن محددة أو محتسبة.

مع ذلك، فقد وجد من خلال التنمية التجريبية في الصناعة أن إضافة بعض محتويات الأنابيب النانوية إلى أنود كربوني تقليدي، تصل إلى 20 ٪، تنتج سعة تخزين أكبر بكثير. ولذلك، تشكل الأنابيب النانوية حالياً مكوناً مهماً من بطاريات أيون الليثيوم الأكثر تقدماً في الانتاج الصناعي.

هذا، وقد جرى النظر في تطبيقات الأنابيب النانوية في تخزين الهيدروجين، المحرك التكنولوجي الضروري لتشغيل السيارات التي تعمل بخلايا الوقود (Fuel cell) . (ولقد توقعت الدراسات النظرية، كما أكدت دراسات المج (Desorption) التجريبية، على أن تفاعل الهيدروجين مع الأنابيب النانوية يجري من خلال الامتزاز الفيزيائي (Physisorption) للـــ H_2 من على السطوح الخارجية، أو ربما من خلال السطوح الداخلية،. ولا تعطي هذه العملية مستوى امتصاص هيدروجين يكفي لجعل الأنابيب النانوية وسيلة تطبيقية لتخزين الهيدروجين. مع ذلك، فقد أنتجت الدراسات التجريبية لعدد من المجموعات النانوية مدى واسعاً من القيم لامتصاص الهيدروجين في موادها المنتجة بأساليب مختلفة. وعلى الرغم من أنه لم تؤدِ هذه الدراسات إلى اتجاه حاسم، إلا أن أكبر القيم المستحصلة تزيد على المستويات المطلوبة لتخزين المواد من الناحية العملية. ويبقى احتمال أن تكون هذه الأنابيب إما ناقصة، أو ممزوجة مع مواد كربونية أو غير كربونية، الأمر الذي قد يوفر في أحسن الحالات حلاً للتحدي في تخزين الهيدروجين. إجمالاً، لم تكن هذه النتائج حاسمة وستبقى إمكانية التأثير الاقتصادي الهائل للتخزين الناجح للمواد النانوية محركاً ودافعاً للبحث المستمر والواسع النطاق في تطوير مواد تخزين الهيدروجين القائمة على أنابيب الكربون النانوية.

2.6.6. الأنابيب النانوية في المعالجة البيئية وكدعائم للحفازات

Nanotubes for environmental remediation and as catalyst supports

من التطبيقات ذات الصلة بالأنابيب النانوية أيضاً استخدامها كمواد ترشيح لتنقية المياه والهواء، وغيرهما من المواد. والمنفعة التي تقدمها الأنابيب النانوية لهذا التطبيق المساحة السطحية الكبيرة المتعلقة بجوهر بنيتها. إذا ما أخذنا في الاعتبار تجويف (Lumen) الأنبوب النانوي، وكذلك سطحه الخارجي، يمكن لهذه الخاصية أن يكون لها قيم قد تصل إلى $3000\ m^2\ g^{-1}$ لـ SWNT نموذجي بقطر 1.4 nm. هذه القيمة الكبيرة للغاية للمساحة السطحية توحي بأن الأنبوب النانوي يمكن أيضاً أن يكون مادة داعمة بنيوياً للمواد الفعالة حفزياً. ومن خصائص الأنبوب النانوي الإضافية التي من شأنها جعله من المرشحين المحتملين لمثل هذه التطبيقات هي نسبة الوجاهة الباعية المرتفعة، والقوة الميكانيكية، التي تسمح للأنابيب أن تعمل كمرشح ذاتي الدعم، وبنى لركائز (Substrates) ذات تكامل ميكانيكي عال. للمعالجة ما بعد الترشيح ، يكون تركيب الكربون النقي في الأنبوب النانوي مكاناً مثالياً للحرق (Incineration) ، ومفيداً بشكل خاص لتحويل المركبات العضوية المتطايرة إلى مركبات أكثر استقراراً.

3.6.6 الأنابيب النانوية لانبعاث المجال

Nanotubes for field emission

ينتج الطرف الحاد المتشكل في نهاية الأنبوب النانوي مجالاً كهربائياً قوياً ومعززاً موقعياً عندما يخضع الأنبوب النانوي إلى فولتية كهربائية. فإذا كان الأنبوب النانوي كاثوداً ويحيط به الفراغ (Vacuum)، يمكن أن يبعث إلكترونات خلال عملية تعرف باسم انبعاث المجال (Field emission). يحصل انبعاث المجال أساساً عندما يخفض حقل كهربائي مطبق من حاجز مكاني لانبعاثات الإلكترونات، سامحاً للإلكترونات لكي تشق طريقها خارج هذه المادة. وبمجرد انفلات الإلكترونات من كمون التجاذب الذري لرأس الأنبوب النانوي، يسحبهم المجال الكهربائي المطبق نحو الأنود.

تخضع عملية انبعاث الإلكترونات هذه لمعادلة – فاولر نوردهايم Fowler–Nordheim:

$$J \propto F^2 exp(\frac{-\Phi^{3/2}}{\beta F}) \qquad (9.6)$$

حيث J هو كثافة تيار الانبعاث، و F هو المجال الكهربائي المطبق ، توفر β قياساً لتأثير تعزيز المجال الموقعي و Φ هي دالة الشغل (Work function) للمادة. وتبلغ دالة الشغل للأنبوب النانوي حوالى 5 eV~، وهي ليست بشكل خاص منخفضة. مع ذلك، فإن الحدة الجزيئية للأنابيب تُكوِّن تعزيزاً قوياً للمجال الكهربائي الموقعي، مكوناً مجال الانبعاث. وتنشأ قيمة الأنبوب النانوي كمجال باعث أيضاً من قدرته الكامنة في نقل تيارات كهربائية كبيرة نسبة إلى حجمها مع الحد الأدنى من المقاومة، مما يتيح استخدامه كمصادر إلكترونات متألقة وبكفاءة عالية.[45]

من ناحية أخرى يجري التفكير باستخدام الأنابيب النانوية كباعثات مجال في لوحات العرض المسطحة. ومن المتوقع، في هذا التطبيق، أن يسمح السطوع العالي، وحسن كفاءة استخدام الطاقة، شاشة العرض القائمة على الأنابيب النانوية أن تستخدم في ظل ظروف خاصة (مثل الشمس الساطعة) التي تحول دون الاستخدام الحالي لشاشات عرض البلور السائل (LCDs). ونظراً إلى وضع السوق المستحكم من الشاشات البلورية السائلة LCDs والاستثمارات الصناعية الكبيرة في الانتاج الكبير لهذه المنتجات، كان من المتوقع أن تستخدم الأنابيب النانوية أولاً في شاشات مسطحة أكبر تصل إلى قطر "70، والانتقال إلى الأحجام الأصغر (مثل شاشات الكمبيوتر المحمول Laptop) بعد أن تصبح اقتصادات المقياس والاستثمارات المتوقعة من هكذا خطوة مجدية. ومن المتوقع أن تجعل كل من كفاءة استخدام الطاقة وعدم وجود توليد هدر حراري كبير مهمة الشاشات القائمة على الأنابيب النانوية منافسة بقوة مقابل الشاشات التقليدية القائمة على أنبوب الأشعة المهبطية.

يمكن استخدام الأنابيب النانوية كمصادر إلكترونات فعالة لأدوات التشخيص في مجالات متخصصة مثل المبدلات السريعة (Fast switches) . ومن المحتمل أن تجد أنابيب نانوية باعثة تطبيق مبكر كمصادر للإلكترونات في مولدات الأشعة السينية المحمولة والمجاهر الإلكترونية المحمولة. فلتطبيقات الأشعة السينية، تجعل كفاءة الطاقة المرتفعة، وإجمالي التيار العالي من مصدر الإلكترونات المستخدم للأنابيب النانوية المتعددة توازياً إمكانية إنتاج مصدر يدوي للأشعة السينية. وهكذا يمكن تصوّر إمكانية قيام المسعفين إنتاج أفلام أشعة سينية في موقع الحادث، لزيادة قدرة رجال الإنقاذ على وضع علاجات آنية خصيصاً لحالة الصدمة (Trauma). كذلك تطبيق آخر يخص الأمن

الداخلي، حيث يسهل مصدر الأشعة السينية المحمول فحص الطرود وحاويات الشحن في الميدان، مما يزيد من إمكانية الاعتراض المبكر للمواد غير المشروعة.

وللتطبيقات المجهرية، تمكِّن الأنابيب النانوية الباعثة لكثافة تيار مرتفعة (السطوع Brightness)، المجسات الإلكترونية صغيرة القطر أن تعمل وهي تحافظ على استقرار جيد للطاقة (التماسك الزمني Temporal Coherence) كمصدر انبعاث للمجال الإلكتروني(Field emission electron source)، الذي يمكن أن يحسن من استبانة المجهر الحديث في دراسة المواد البيولوجية عند المقياس النانوي.

4.6.6. الأنابيب النانوية في تطبيقات التحسس

Nanotubes for sensor applications

يجري تطوير أجهزة المتحسسات القائمة على الأنابيب النانوية بواسطة العديد من الشركات. وتستفيد هذه الأجهزة من استجابة الأنابيب النانوية الإلكترونية القوية للتغيرات في البيئة المكانية. في هذا التطبيق، يكون الأنبوب النانوي عنصر التحسس النشط لجهاز صغير يتضمن مصدر قدرة، ومعالجة منطقية للإشارات الأساسية، وربما جهاز إرسال لاسلكي. وكما تم وصفه سابقاً، تخضع الأنابيب النانوية لتغيير كبير في الموصلية الكهربائية عندما تتعرض لأنواع معينة من الغازات. وتسمح هذه الخاصية للأنابيب النانوية أن تستخدم كأجهزة حساسة ذات قدرة منخفضة للكشف عن وجود، أو تركيز، غاز نشط، كأول أكسيد الكربون، والأمونيا، الخ.

وهنالك تجسيد آخر لمتحسس نانوي يستخدم محول طاقة ميكانيكي. وتعمل الكتلة الصغيرة، ومعامل المرونة الكبير، والكمال النسبي للـــ SWNT في هذا المتحسس لجعله مرناناً مرتفع الجودة. عند الترددات العالية.

وإذا تم توظيف الأنبوب النانوي ليرتبط بشكل انتقائي مع مستضد حيوي (Antigen) معين، فمن الممكن أن يغير هذا من الرنين الميكانيكي بطريقة متوقعة وبذلك يتم تحسس الترابط (وربما طبيعة اللغاند (Ligand) نفسه). وسيمكِّن البناء البسيط لهذه الأجهزة من خفض تكلفة التحسس إلى درجة كبيرة مقارنة بأجهزة التحسس التقليدية المستعملة هذه الأيام. ومن المتوقع أن يزيد هذا الانخفاض في التكلفة من إنتاج المتحسسات قيد الاستخدام، مما يزيد من الرقابة وكفاءة المنتجات والعمليات الصناعية. ومنها، على سبيل المثال، المعرفة الفضلى بمستويات أول أكسيد الكربون في شبكة التدفئة

والتهوية ونظم تكييف الهواء، وكذلك السماح للمهندسين في تغيير كمية الهواء الخارجي المستقدم إلى داخل المبنى، للحفاظ على مستويات CO ضمن حدود مقبولة. من شأن هذه السيطرة أيضاً منع ما هو غير متوقع من تراكم الهواء غير الصحي خلال ذروة إشغال البناية عن طريق تقليل الحاجة إلى تدفئة أحجام زائدة وغير ضرورية من الهواء خلال فترات انخفاض الطلب. وهنالك فائدة ثانية متوقعة في مجال المواد الكيميائية والصناعات النفطية، حيث يمكن استخدام شبكة متحسسات لاسلكية رخيصة لكشف التسربات عند الصمامات وفلنجات الأنابيب (Pipe flanges) . ستوفر هذه الشبكة من المتحسسات بالتأكيد المزيد من سلامة العمال. كما أنه سوف تقلل من تكاليف صيانة المصنع عن طريق استبدال المكونات في الوقت المناسب، وليس وفقاً لجدول زمني محدد قد يتضمن هامش كبير من السلامة، وضمان عمر استفادة أنسب للمكون.

5.6.6 الأنابيب النانوية في التطبيقات البنيوية

Nanotubes for structural application

للأنابيب النانوية مزيج مثالي من الشدة الميكانيكية والنسبة الوجاهية الباعية ما يرشحها للاستخدام كألياف في تدعيم عناصر المكونات البنيوية. وعليه، فإنه ليس مستغرباً أن يكون هذا أول تطبيق متصور. في البداية، كانت تستخدم الأنابيب النانوية كمجسات دقيقة لمجاهر القوة الذرية، حيث كانت تلصق على رأس المجس AFM التقليدي، ومن ثم تستخدم في تصوير ومسح سطح المادة ميكانيكياً، بنفس طريقة عمل قلم التسجيل (Stylus) في المسجلات. وقد تبين في التجارب الاختبارية أن القطر الدقيق للأنبوب النانوي يوفر صوراً ذات استبانة عالية لاسيما في تجارب توصيف مميزات الحفر في الدارات المتكاملة نصف الموصلة، وفي تصوير البنية الحلزونية للحمض النووي. ويتم الآن تنمية الأنابيب النانوية لرؤوس AFM مباشرة من خلال سيرورة الـــ CVD.

لقد ولد العمل المستمر على الأنابيب النانوية في التطبيقات البنيوية جهداً عالمياً كرِّس لتطوير تقنيات لصف الأنابيب النانوية ومزاوجتها مع مجموعة من مواد متنوعة بوليمرية وغير بوليمرية. ولقد أكد ذلك إمكانات هذه الأنابيب كعناصر معززة في المواد المركبة (Composite materials) مستقبلاً وقدرتها على تحسين خصائص هذه المواد من حيث معاملات المرونة والشدة.[46] هذا ولا يخلو الأمر من بعض التحديات التي يجب التغلب عليها في تركيب ومعالجة المكونات من أجل توفير حلول اقتصادية، ومادية متفوقه.

ومن إحدى الخصائص غير الاعتيادية لأنابيب الكربون النانوية (ولأنابيب نانوية أخرى كالــ BN، الــ MoS_2) هي أن الروابط على السطح مشغولة تماماً، وليس هناك حاجة إلى إنهاء الطرف الخارجي لجدار الأنبوب النانوي مع الهيدروجين أو مع أي عنصر آخر. وهذا هو نقيض ما موجود على سطح الماس أو على حافة الغرافيت، المشبعة بالهيدروجين. بالمثل، فإن أسلاك السليكون النانوية يجري إنهاؤها بطبقة من ثاني أكسيد السليكون.

على الرغم من أن هذا الاستقرار الكيميائي المتأصل لخارج الأنبوب النانوي مفيد في العديد من التطبيقات، إلا إنه يطرح مشكلة في تطوير المواد المركبة. ففي هذه المواد، ما لم يتم إنتاج حمولة كافية بين المصفوفة والليف المدعوم، فإن الخواص الميكانيكية لن تقترب من القيم النظرية. لذلك، وضع جهد كبير لتعديل كيمياء جدار الأنبوب النانوي وذلك لتعزيز روابط بينية مع مواد المصفوفة تكون أقوى من تفاعلات فان دير وولز van der Waals الطبيعية التي تحدث. وهذا هو جزء من تفرع ثنائي (Dichotomy) : يمكن أن تؤثر التعديلات في جدار الأنبوب النانوي للروابط البينية المحسنة على التكامل الميكانيكي للأنبوب. وفي الأنابيب النانوية متعددة الجدران، تطبق قضايا مماثلة مع مشكلة إضافية تتمثل في توفير ما يكفي من نقل حمولة بين خارج وداخل القواقع من دون مشاركة القواقع الداخلية، فيصبح الدعم النوعي الموفر من قبل الأنبوب النانوي معرضاً للخطر.

هذا وينشأ تحدّ إضافي من معالجة الأنابيب النانوية. فمن شأن المركب المثالي توفير التعزيز من مجموعة الأنابيب النانوية المعزولة داخل المصفوفة. وبسبب من أدائها المتأصل وطولها البيِّن، تعرض SWNTs قوة دافعة قوية لإنتاج حزم (انظر القسم 2.6). فبالنسبة إلى المركبات وللعديد من التطبيقات الأخرى، يُعّد فصل الأنابيب النانوية من هذه الحزم خطوة مهمة ومؤاتية. ولقد نوقشت طرق إذابة الأنابيب النانوية في القسم 2.5.6 ولعله من المرجح أن تترجم هذه الطرق إلى تحسينات في المعالجة وإلى مواد مركبة أفضل.

إن تحديد المواقع المثلى لتحميل الأنابيب النانوية لا يزال مسألة هامة أخرى. من الناحية المثالية، ينبغي أن تتكون توترات الإجهاد (Tensile stresses) على طول محور الأنبوب النانوي، لتحتيم الحاجة إلى الاصطفاف. وفي الوقت الذي لم يحرز فيه سوى تقدم طفيف في إنتاج ألياف نانوية نقية مصطفة، تم إحراز تقدم كبير في إنتاج ألياف مركبة، تتألف من مصفوفة بوليمرية مع أنابيب نانوية متبعثرة، وحزم من أنابيب نانوية.

مقارنةً بألياف أخرى، وجد أن الأنابيب النانوية هذه تصطف بمحاذاة مجالات القص (Shear fields) عندما تتبعثر في وسط كالبوليمر اللزج في درجة حرارة هي فوق درجة الانتقال الزجاجي (Glass transition temperature) . وعند كثافة أنابيب نانوية منخفضة وتمددات عالية في الألياف الدوارة، تم الإعلان مؤخراً عن اصطفافات ممتازة للأنابيب. وتم تحقيق نجاح خاص مع متعدد فنيل الكحول (Poly vinylalcohol – PVA) ومتعدد ميثاكريلات المثيل (Poly methyl methacrylate)–(PMMA) . ولقد أثبتت هذه المواد تحسينات فضلى في الأداء الميكانيكي للألياف، مما يؤكد أهمية استخدام الاصطفاف، وبعثرة الأنابيب النانوية داخل المركب المعقد في إنتاج مركبات ألياف نانوية مصطفة، توفر الصلادة (Stiffness) والنسبة الباعية الملائمة للأنبوب النانوي، ومن ثم توفير القوة الميكانيكية له. ولكنها، من ناحية أخرى تؤثر سلباً في الخصائص الريولوجية (Rheological) عن طريق زيادة لزوجة المنصهر أو المعلق مع محتوى الأنبوب. وهذا يؤثر سلباً أيضاً في القدرة على الحصول على نسب سحب (Draw ratios) كبيرة لتوفير اصطفاف جيد والمساعدة في إنتاج الألياف.

والتحدي النهائي لإنتاج المركبات المبنية على الأنابيب النانوية هو اقتصادي. فالتطبيقات البنيوية تتطلب أكبر قدر من الأنابيب النانوية. وقد بلغت التكلفة العادية للــ SWNTs المنقى والمتوفر تجارياً، ساعة كتابة هذا الكتاب، 750 $ للغرام الواحد. في حين يجري إحراز تقدم في تكلفة الإنتاج الكمي (Mass production) من الأنابيب النانوية. وتبقى تكلفة هذه المواد تحد من تطبيقها الموسع في المواد المركبة (المعقدة).

6.6.6 الأنابيب النانوية في تطبيقات الإدارة الحرارية

Nanotubes for thermal management applications

إن شدة الرابطة sp^2 كربون – كربون ، المسؤولة عن لدانة وشدة الأنابيب، توفر أيضاً توصيلاً حرارياً ممتازاً ذا بعد واحد. وهذا يفتح إمكانية استخدام الأنابيب النانوية في الإدارة الحرارية أو في تطبيقات الموصلية الحرارية العالية.

المطلوب فقط أحمال صغيرة من الأنابيب النانوية في مادة ما لإنتاج زيادات كبيرة في التوصيل الحراري، وإن اصطفافاً غير كامل يمكن أن يحسن الربط بين الأنابيب النانوية المبعثرة (Dispersed) من خلال توفير نقاوة للتوصيل الحراري. وثمة فائدة إضافية هي أن هناك حاجة لمستويات مختلفة من محتوى الأنبوب النانوي لتحقيق مادة

جيدة للتوصيل الحراري، وجيدة أيضاً للتوصيل الكهربائي (للأنابيب النانوية الموصلة للكهرباء). وهكذا، فإنه قد نكون قادرين على إنتاج مواد حرارية قائمة على الأنابيب النانوية التي إما أن تكون عازلة كهربائياً (على سبيل المثال، للأجهزة الإلكترونية في أجهزة الكمبيوتر) أو موصلة للكهرباء (على سبيل المثال، لمواد التدريع أو الحجب (Shielding materials) في الأقمار الصناعية) فقط عن طريق تغيير مستويات التحميل. كذلك، توحي هذه الخصائص أن الأنابيب النانوية يمكن استخدامها كمواد ملامسة (Contact materials) كما في الأجهزة الكهروحرارية. ومثل هذه المواد ضرورية لإيصال الحرارة إلى المكونات الكهروحرارية النشطة، وتوفير مقاومة اتصال منخفضة للتوصيلات الكهربائية في الوقت نفسه.

7.6.6 الأنابيب النانوية في التطبيقات الإلكترونية

Nanotubes for electronic applications

أثارت الخصائص الإلكترونية للأنابيب النانوية، التي فصِّلت في وقت سابق من هذا الفصل، اهتماماً كبيراً بقدرة هذه المواد في منطق الكمبيوتر ودارات الذاكرة. من حيث المبدأ، يمكن للأنابيب النانوية أن تشكل كلاًّ من عناصر أنصاف الموصلات الوظائفية ، بالإضافة إلى الترابطات البينية (Interconnects) المعدنية في هذه الدارات. كما أنها توفر العائل ذا الخصائص المفيده لهذه التطبيقات ومنها: حركية (Mobility) الإلكترون العالية، وصغر حجمها، وأسطحها المستقرة غير المتفاعلة، وقابلية التشكيل في هندسيات ترانزستور تأثير المجال. وقد قيض هذا الجهد العالمي الواسع تقدماً ملحوظاً في تخطي حواجز التقانة المرتبطة بالحوسبة القائمة على الأنابيب النانوية. وأسفرت التفاعلات مع المعادن مثل التيتانيوم تماسات أومية (Ohmic contacts) بين الأنابيب النانوية والأطراف الكهربائية، مفضلة على الوصلات (junctions) النفقية التي تم إنشاؤها بواسطة الترسيب البسيط لأنابيب نانوية على إلكترودات جاهزة.

هذا ولقد تم تطوير أساليب تركيبية لتنمية الأنابيب النانوية على السطوح، بين التماسات (Contacts) المعدنية، وشاقولياً في التجاويف كوسائل توصيل. ومن خلال التحكم بالتيار، أصبحت إجراءات المعالجة متاحة الآن من خلال إزالة الأنابيب النانوية المعدنية أو نصف الموصلة التي تمتد بين طرفين معدنيين، انتقائياً، وتم تصنيع مكونات دارات (Component circuits) بسيطة مثل بوابتي "And" و "Nor"، فضلاً عن أجهزة

أكثر تعقيداً مثل محولات الفولتية (Inverters). [47] ومع أن هذا التقدم واعد بحد ذاته إلا أنه لا تزال هنالك تحديات كبيرة قائمة. ليس أقلها هو الحاجز الاقتصادي الذي يواجهه أي نظام يحل محل تكنولوجيا السليكون في التطبيقات الإلكترونية. ولهذا السبب، من المرجح أن تكون أول تطبيقات الأنابيب النانوية في مجال الإلكترونيات موجهة باتجاه التحسس، حيث سيتم اقران متحسس أنبوب نانوي مع الدارة التقليدية القائمة على السيليكون.

8.6.6 الأنابيب النانوية في التطبيقات الطبية

Nanotubes for medical application

من خلال توظيف (Functionalization) السطح الخارجي للأنبوب النانوي، ومن خلال الاستفادة من تجويفه، تحرى الباحثون تطبيقات طبية لهذه الأنابيب. من حيث المبدأ، توحي الطبيعة الخاملة كيميائياً للأنابيب النانوية بأنها لن تكون سامة للثدييات. ومع ذلك، ليس هناك من دراسات تفصيلية لفحص سمّيّة الأنابيب ومناعيتها(*). وهنالك قلق واحد يتعلق بالنسبة الباعية إلى الأنابيب النانوية. والنسبة الباعية إلى مواد أخرى أكثر شهرة مثل الكريزاتايل اسبستوس (Chrysatile asbestos)، وهي مواد مسرطنة (مسببة للسرطان) تستقر في الحويصلات الهوائية في الرئتين. من ناحية أخرى، فإن الأنبوب النانوي أصغر بكثير من هذه المواد الليفية، لذلك وفي مقارنة مباشرة لا يمكننا الدفاع عنها.

في أحد التطبيقات، استخدمت الأنابيب النانوية كمجسات في الأبحاث الطبية بدون اعتبار للسمّيّة التي قد يسببها هذا الاستخدام. وهناك عدة مجموعات تعمل على تطوير إبر مؤسسة على الأنابيب النانوية يمكن إقحامها في غشاء الخلية بدون أن تسبب أضراراً. وكان الافتراض العملياتي (Operating assumption) لهذه الإبر أن الجمع بين المرونة الميكانيكية والقطر الصغير ستمكنها من اختراق الطبقة الدهنية الثنائية (Lipid bilayer) لجدار الخلية مع أقل قدر ممكن من الاضطراب. وعندما يتواجد الأنبوب النانوي في الداخل، سيمكنه إيصال أو استخراج مواد من داخل الخلية. ويمكنه أيضاً حقن شحنات كهربائية أو مجالات مغنطيسية مكانية، أو ضوء للتشخيص أو التداول. ومن المتوقع أن القدرة على العمل على هكذا مقياس صغير سوف تنتج أفكاراً في سلوك الخلايا واستجابتها لمجموعة متنوعة من الحوافز.

(*) المناعية (Immunogenicity): تأثير الأنابيب النانوية في جهاز المناعة، وتكون مستضدات (antigens) ذات أثر مضرّ (المترجم).

وللعمل في الجسم الحي (In vivo)، صورت الأنابيب النانوية كحاملات لعوامل علاجية أو تشخيصية مختلفة. ومع النجاح الموضح للتوظيفات الأساسية لسطح الأنبوب الخارجي، فمن الواضح أنه يمكن لمستضدات Antigens محددة أو للغندات وظائفية حيوية (Biofunctional ligands) أن ترتبط تساهمياً مع الأنابيب النانوية، وهي مكون ضروري لتوفير خصوصية موقعية لاستهداف العوامل الطبية المحملة على الأنابيب النانوية. وثمة تحدٍّ لهذا التطبيق هو الحاجة للسيطرة بدقة على طول الأنبوب النانوي وقطره لأن التبعثر الأحادي (Monodispersity) للترتيب الذري (Steric) عامل مهم في توفير السلوك الذي يمكن تكراره وتوقعه للعوامل الطبية في الجسم الحي. وهذا لم يتم بعد انجازه مختبرياً.

9.6.6 النمو المنمط والموجه للأنابيب النانوية في التطبيقات

Directed and patterned growth of nanotubes for application

هنالك عدد من المنتجات المعتمدة على الأنابيب النانوية متموضعة على وجه التحديد ضمن جهاز ذي توجه صحيح. يمكن لهذه الأنابيب النانوية أن تتمدد كالناتىء(*) (Cantilever) في بناء (على سبيل المثال، كاثودات انبعاثات المجال أو المجسات الطبية)، أو قد يكون التماس بها بواسطة جهاز ترابطات (على سبيل المثال، المتحسسات). ولقد كانت التقنيات التي بواسطتها تتم السيطرة على مكان وتوجيه الأنابيب النانوية، قيد التطوير. وكانت النجاحات الأولى باستخدام طرق القوة الشديدة حيث ترتخي الأنابيب النانوية وتنفصل من حصر (Mats) التجميع على الرؤس باستخدام تحكم دقيق وتصوير واقعي بتضخيم عال، في مجهر المسح الإلكتروني على سبيل المثال، أو في طريقة لصق كتل من حصيرة أنابيب نانوية على أمكنة معينة على سطح الجهاز. وفي السنوات القليلة الماضية، أصبحت طرق التركيب والتصنيع أكثر تطوراً. فقد لعبت الـــ CVD على وجه الخصوص دوراً هاماً في إنتاج هندسيات مواد للمرشح ، وللمتحسس، وللإلكترونيات ومجسات التطبيقات الطبية ، في حين أن التقدم في المعالجة الكيميائية للأنابيب النانوية مكنت من التقدم بموضوع اصطفاف الأنابيب النانوية وبعثرتها في المركبات والألياف.

(*) الناتىء (الكابول) Cantilever دعامة ناتئة مثبتة من طرف واحد (المترجم).

باستخدام CVD على مجموعة متنوعة من الركائز المعدنية وغير المعدنية، والصلبة والمسامية، طورت الظروف التي يمكن من خلالها إنتاج مجموعة واسعة من الأشكال التضاريسية (Morphologies) لمواد قائمة على الأنابيب النانوية. وفي مظهر واحد، تم تنمية غابات رأسية من الــ MWNTs المتوازية عمودياً على ركيزة، تماماً مثل العشب المشذب جيداً. ومن خلال التحكم بمواقع جُزر الحفاز (Catalyst islands) على مادة الركيزة، يمكن لهذه الغابات أن تنمط لكي تنمو فقط في بعض الأمكنة. وتميل تحليلات نوعية هذه الأنابيب النانوية إلى إظهار نسبة عالية من العيوب تزيد على عيوب الأنابيب النانوية التي تنتجها سيرورات الطاقة العالية أو بواسطة الــ CVD عند كثافات منخفضة. وقد أثبت أيضاً أنه من الممكن تنميط الأنابيب النانوية المترسبة بواسطة المنماة بالتحلل المحفز على ركيزة سليكون مؤكسدة. في هذه الطريقة، تُرسب الأنابيب النانوية (المركبة مع محفز غير معتمد) انتقائياً على SiO_2 ولكن ليس على السليكون الأصلي.

المظهر الآخر هو نمو الأنابيب النانوية بشكلٍ موازٍ لركيزة من جانب حفاز سطح المعدن. ولقد استخدم هذا التكتيك بنجاح لإنتاج أنابيب نانوية مُشكلة بشكل جيد مع أطوال مديدة سرعان ما أصبحت الطريقة المفضلة للإنتاج لمجموعات دراسة الخواص الإلكترونية للأنابيب النانوية. وبهذه الطريقة، أمكن استخدام تدفق الغاز عبر غرفة التفاعل (Reaction chamber) للتأثير في اصطفاف الأنابيب النانوية، التي تميل إلى أن تتوجه باتجاه تدفق الغاز. تم تنمية الأنابيب النانوية من جزيرة معدنية إلى أخرى، وهي استراتيجية مفيدة لإنشاء دارة إلكترونية أو متحسس.

باستخدام الحساسية البارامغنطيسية (Paramagnetic susceptibility) (الضعيفة) المتأصلة للأنابيب النانوية واستقطابها الكهربائي (القوي)، تصطف الأنابيب النانوية بدرجات متفاوتة باستخدام المجالين المغنطيسي والكهربائي.

في هذه الحالات، يحدث الاصطفاف بالتوازي مع خطوط المجال. وتميل الحاجة إلى مجالات مغنطيسية كبيرة جداً أو إلى إلكترونات ضيقة التباعد، للحد من تطبيق هذه الطرق. مع ذلك، فإن تنمية الأنابيب النانوية بالــ CVD في مجالات كهربائية أقل من $< 0.25\ V\ \mu m^{-1}$ أثبتت امكانيتها.

7.6 الاستنتاجات Conclusions

في هذا الفصل، جرى تفصيل بنية الأنابيب النانوية الكربونية، وخصائصها، وتركيبها، وتوصيفها، وتعديلها، وتطبيقاتها، فهي تشكل مجال أبحاث غني وضخم: في الأساس، لا توجد مادة أخرى تعرض هكذا مجموعة من الخصائص غير العادية والتي تستحق الاهتمام لما تحققه من مجال واسع من التطبيقات. لهذا السبب، جذبت الأنابيب النانوية اهتمامات أساسية من جانب كل من العلماء والمهندسين. على الرغم من اتساع نطاق هذا الفصل، من المهم أن نتذكر أن المحتوى المقدم هنا لا يمثل سوى غيض من فيض. فالمجال هو توسعي وجنيني في آن واحد. ولقد غطينا فقط الأساسيات التي لا تزال تعتبر في أيامنا هذه من التكنولوجيات الواعدة، والمعدل الذي تتقدم معه البحوث على الأنابيب النانوية هو تقدم مذهل. مع ذلك، فإن المعرفة التي وفرناها تمكن القارئ من تفحص المنشورات الأولية والكشف أكثر عن قصة تطور الأنابيب النانوية المذهلة.

شكر Acknowledgment

يشكر كل من .B.W.S و .D.E.L الدكتور ساتشكيمار B. C. Satishkumar على تعليقاته القيمة.

أسئلة Questions

1. ظهور تميزات فان هوف في الـــ DOS هو سمة مشتركة بين كافة نطاقات الطاقة الإلكترونية أحادية البعد. وضح لماذا هكذا هي الحال. (ملاحظة: ابدأ مع أبسط شكل للتبعثر أحادي البعد،

$$\left(E - E_0 = \hbar^2 k^2 / 2m \right.$$

2. توفر مطيافية رامان مقياساً جيداً لأنواع الـــ SWNTs في عينة. توفر أكبر قدر ممكن من المعلومات حول توزيع القطر في العينة حيث يظهر طيفها في الشكل 16.6. كن كمياً حيثما أمكن. هل يمكنك تحديد كيراليتي المعلومات الوصفية من هذه البيانات؟ إذا لم يكن كذلك، اقترح وسيلة لدراسة الكيراليتي بواسطة مطيافية رامان.

3. تبلغ فجوة فان دير وولز الغرافيتية المفضلة من ناحية الطاقة ما يقرب من 0.34 nm، مما يعني أن التجويف الفعال الداخلي داخل أنبوب نانوي قطره 1.4 nm هو حوالى 0.7 nm. مع ذلك، فقد ثبت أنه من الممكن إقحام الفوليرينات C_{80} ، ذات القطر الاسمي 0.8 nm، داخل هكذا أنابيب SWNTs. كيف يمكن أن تفسر هذه الحالة؟

4. لوحظ في بعض الأحيان وخلال تجارب النقل أن الــ SWNTs المعزولة ونصف الموصلة تتصرف كما لو كانوا مشابين بإشابة نوع P. أعطِ التفسيرات المحتملة لهذه الملاحظة.

References المراجع

1. R. P. Feynman, in: *Lecture to the American Physical Society*: 1959.
2. K. E. Drexler, *Engines of Creation* (New York: Anchor Books, 1986).
3. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien [et al.], *Nature*: vol. 318 (1985), p. 162.
4. E. Osawa, Kagaku vol. 25 (1970), p. 850.
5. R. Bacon, in: *Journal of Applied Physics*: vol. 31(1960), p. 283.
6. J. Abrahamson, P. G. Wiles, and B. L. Rhoades, Proceedings of the 14th Biennial Conference on Carbon, vol. 254 (1979).
7. S. Iijima, in: *Nature*: vol. 354, 56 (1991), p. 56.
8. S. Iijima and T. Ichihashi, in: *Nature*: vol. 363 (1993), p. 603.
9. D. S. Bethune, C. H. Kiang and M. S. de Vries [et al.], in: *Nature* : vol. 363 (1993), p. 605.
10. A. Thess, R. Lee and P. Nikolaev [et al.], in: *Science*: vol. 273, (1996), p. 483.
11. C. Journet, W. K. Maser and P. Bernier [et al.], in: *Nature*: vol. 388, (1997), p. 756.
12. A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai [et al.], in : *Applied Physics* : A 67, 29 (1998).
13. R. Saito, M. Fujita and G. Dresselhaus [et al.], *Applied Physics Letters*: vol. 60 (1992), p. 2204.

14. N. Hamada, S. Sawada, and A. Oshiyama, in: *Physical Review Letters*: vol. 68, (1992), p. 1579.

15. J.-L. Sauvajol, E. Anglaret, S. Rois [et al.], in: *Carbon*: vol. 40 (2002), p. 1697

16. M. B. Nardelli, B. I. Yakobson, and J. Bernhole, in: *Physical Review*: B 57 (1998), p. 4277.

17. T. Guo, P. Nikolaev and A. Thess [et al.], *Chemical Physics Letters*: vol. 243 (1995), p. 49.

18. A. R. Harutyunyan, B. Pradhan, U. J. Kim [et al.], in: *Nano Letters*: vol. 2 (2002), p. 525.

19. S. Amelinckx, A. Lucas, and P. Lambin, *Reports on Progress in Physics*: vol. 62 (1999), p. 1471.

20. A. M. Rao, E. Richter and S. Bandow [et al.], in: *Science*: vol. 275 (1997), p. 187.

21. M. J. OConnell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman [et al.], in: *Science*: vol. 297 (2002), p. 593.

22. X. P. Tang, A. Kleinhammes and H. Shimoda [et al.], in: *Science*: vol. 288, (2000), p. 492.

23. A. S. Claye, N. M. Nemes, A. Janossy [et al.], in: *Physical Review* B 62, 4845 (2000).

24. H. Ulbricht, G. Moos, and T. Hertel, in: *Physical Review:* B 66, 075404 (2002).

25. W. Zhou, Y. H. Ooi and R. Russo [et al.], in: *Chemical Physics Letters*: vol. 350 (2001), p. 6.

26. S. Rols, Z. Benes, E. Anglaret [et al.], *Physical Review Letters*: vol. 85 (2000), p. 5222.

27. T. W. Odom, J.-L. Huang and P. Kim [et al.], in: *Nature*: vol. 391 (1998), p. 62.

28. J. W. G. Wildoer, L. C. Venema, A. G. Rinzler [et al.], *Nature*: vol. 391 (1998), p. 59.

29. J. Lefebvre, J. F. Lynch, M. Llaguna [et al.], *Applied Physics Letters*: vol. 75 (1999), p. 3014.

30. 1. Hone, M. C. Llaguno, N. M. Nemes [et al.], *Applied Physics Letters*: vol. 77 (2000), p. 666.

31. M. Bockrath; D. H. Cobden, P. L. McEuen [et al.], *Science*: vol. 275 (1997), p. 1922.

32. Z. Yao, C. Dekker, and P. Avouris, in: M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. Avouris, eds., *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications* (Berlin: Springer-Verlag, 2001), vol. 80.

33. D. J. Hornbaker, S.-J. Kahng, S. Misra [et al.], *Science*: vol. 295 (2002), p. 828.

34. S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai [et al.], in: *Nature*: vol. 386 (1997), p. 474.

35. J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu [et al.], *Science*: vol. 28 (1998), p. 95.

36. E. T. Mickelson, C. B. Huffman, A. G. Rinzler [et al.], *Chemical Physics Letters*: vol. 296 (1998), p. 188.

37. V. N. Khabashesku, W. E. Billups, and J. L. Margrave, *Accounts of Chemical Research*: vol. 35, (2002), p. 1087

38. R. S. Lee, H. J. Kim, J. E. Fischer [et al.], *Nature*: vol. 388 (1997), p. 255.

39. C. Zhou, J. Kong, E. Yenilmez [et al.], *Science*: vol. 290 (2000), p. 1552.

40. A. S. Claye, J. E. Fischer, C. B. Huffman [et al.], *Journal of the Electrochemical Society:* vol. 147 (2000), p. 2845.

41. P. M. Ajayan and S. Iijima, *Nature*: vol. 361 (1993), p. 333.

42. E. Dujardin, T. W. Ebbesen, H. Hiura [et al.], *Science*: vol. 265 (1994), p. 1850.

43. B. W. Smith, M. Monthioux, and D. E. Luzzi, *Nature*: vol. 396 (1998), p. 323

44. B. W. Smith and D. E. Luzzi, *Chemical Physics Letters*: vol. 321 (2000), p. 169.

45. 1.-M. Bonard, H. Kind, T. Stockli [et al.], *Solid State Electronics*: vol. 45 (2001), p. 893.

46. R. Haggenmueller, H. H. Gommans, A. G. Rinzler [et al.], *Chemical Physics Letters*: vol. 330 (2000), p. 219.

47. P. Avouris, *Accounts of Chemical Research*: vol. 35, (2002), p. 1026.

48. R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Review*: B 61 (2000), p. 2981.

49. J. Bernhole, D. Drenner and M. B. Nardelli [et al.], *Annual Review of Materials Research*: vol. 32 347 (2002), p. 347.

50. C. T. White and J. W. Mintmire, in: *Nature*: vol. 394 (1998), p. 29

51. S. Rols, Ph.D. thesis, (University of Montpellier II, Montpellier, France, 2000). 52. Z. Benes, Ph.D. thesis (University of Pennsylvania, Philadelphia, PA, USA, 2001).

53. B. W. Smith, Ph.D. thesis (University of Pennsylvania, Philadelphia, PA, USA, 2001).

54. A. Bezryadin, A. R. M. Verschueren, S. J. Tans [et al.], *Physical Review Letters:* vol. 80 (1998), p. 4036.

55. Y. K. Chen, A. Chu and J. Cook [et al.], *Journal of Materials Chemistry*: vol. 7 (1997), p. 545.

56. B. W. Smith and D. E. Luzzi, in: *Chemical Physics Letters*: vol. 331 (2000), p. 137.

الفصل السابع

النقاط الكمومية

Quantum Dots

أ. ب. دينيسون، لويزا ج. هوب–ويك، روبرت دبليو ميلنبرغ، و ل. ج. ترمينللو(*)

مختبر لورنس ليفرمور الوطني، ليفرمور، كندا.

1.7 مقدمة Introduction

لقد فتح ظهور إنتاج موثوق به من البنى النانوية أفقاً جديداً في علوم المواد. ومع بلوغ حجوم هذه البنى أو الأجهزة مقياس النانومتر (1 نانومتر = 10^{-9} متر) بدأت قوانين ميكانيكا الكم تلعب دوراً أكبر. وحظيت بنى النقاط الكمومية بالاهتمام لمجموعة متنوعة من التطبيقات التكنولوجية التي تتراوح بين إلكترونيات أنصاف الموصلات والتطبيقات البيولوجية بما في ذلك الأجهزة البصرية والاتصالات الكمومية والحوسبة الكمومية. إن فهم الخصائص الإلكترونية للبنية الكمومية والحجز الكمومي (Quantum confinement) أمر بالغ الأهمية. ويأتي المفهوم الأساسي للحجز الكمومي من التفاعل بين مبدأين أساسيين لميكانيكا الكم؛ يتوجب فيهما على النظام الإلكتروني الانصياع لمعادلة شرودنجر (Schrodinger) وأن يتبع أيضاًعلاقة دي بروجلي de Broglie التي تعنى بالعلاقة بين الطول الموجي والزخم (Momentum).

2.7 الخلفية الميكانيكة للكم Quantum mechanical background

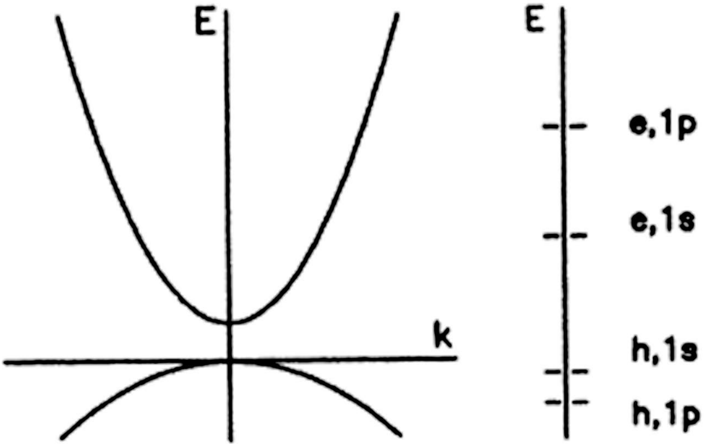
قبل مناقشة الحجز الكمومي نفسه من الضروري إجراء استعراض قصير لمعادلة شرودنجر ونظرية الإلكترونات في المواد الصلبة. في معظم الشبكات البلورية الجسيمية

(*) A. B. Denison, Louisa J. Hope-Weeks, Robert W. Meulenberg, and L. J. Terminello, Lawrence Livermore National Laboratory Livermore, CA.

يتم توجيه حالات الإلكترون بواسطة معادلة شرودنجر (انظر النصوص الاصطلاحية لميكانيكا الكم، على سبيل المثال، ريشتماير، Richtmyer، كنارد وكوبر (Kennard and cooper)، وشيف (Schiff)، أيسبرغ (Eisberg)).

$$H\,\Psi(r)= [-(h/8\pi m)^2\Delta + V(r)]\,\Psi(r)= E\,\Psi(r), \qquad (1.7)$$

حيث H هو عامل هاملتون (Hamilton operator)، و Δ عامل الطاقة الحركية $\partial^2/\partial q^2$ + $(\partial^2/\partial p^2 + \partial^2/\partial r^2)$



الشكل 1.7 في الجانب الأيسر، يظهر الرسم التخطيطي طيف طاقة جسيم واحد في نصف موصل جسيم لكل من حالات الإلكترون والثقب. وفي الجانب الأيمن تظهر الحالات الكمومية المنفصلة المناسبة للإلكترون (e) وللثقب (h). نطاق القطع المكافئ العلوي هو نطاق التوصيل، والأدنى هو نطاق التكافؤ.

وV(r) هو فرق الجهد الكهربائي الدوري الذي يمثل التباعد الذري–البيني a في الشبكة (Inter-atomic lattice spacing)، أي $V(r) = V(r+a)$. h هو ثابت بلانك، و m كتلة الإلكترون. دوال إيجن (Eigenfunctions)، أو حلول معادلة شرودنجر، هي معروفة جيداً بدوال بلوخ (Bloch functions) التي هي أيضاً دورية مع التباعد الشبكي (a) (انظر النصوص الاصطلاحية بشأن فيزياء الحالة الصلبة، على سبيل المثال، Kittel، اشكروفت Ashkroft وميرمين Mermin)؛

$$\Psi(r) = e^{ikr}u(r) \qquad (2.7)$$

حيث $u(r)$ يمثل كمون بئر التفاعل بين الذرات (Interatomic potential well) وهو أيضاً دوري، أي $u(r) = u(r+a)$. و k هو متجه الموجة الذي يتحدد بتناظر وتباعد

الشبكة. إن حل معادلة الموجة أعلاه لكمون دوري يتوقع نطاقات طاقة مع فجوات. وإن التقريب الأبسط، ولكن الذي يعطي نتائج معقولة ورؤية ثاقبة لحلول أكثر تعقيداً، هو ما يسمى نطاق القطع المكافئ التقريبي (Parabolic band approximation). وتكون قيم إيجن (Eigenvalues) لهذا التقارب هي:

$$E(k) = (hk)^2/(8\pi m_{e,h}), \qquad (3.7)$$

حيث $m_{e,h}$، هي الكتلة الفعالة للإلكترون أو للثقب (إلكترون مفقود في حالة طاقة مسموح بها). يبين الشكل 1.7 رسماً تخطيطياً لطيف طاقة جسيم واحد في نصف موصل جسيم لكلٍ من حالات الإلكترون والثقب. وتتواجد الفجوة بين اثنين من القطع المكافئ (Parabolas) التي تسمى نطاق الفجوة، في جميع أنصاف الموصلات وترتبط مباشرة بالخصائص البصرية لمادة معينة. ويطلق عادة على المنطقة عند قاع القطع المكافئ "نطاق التكافؤ" (Valence Band-VB) وتمتلئ حالات الطاقة في هذه المنطقة عادة بأنصاف الموصلات. ويطلق أيضاًعلى المنطقة داخل القطع المكافئ الأعلى "نطاق التوصيل" (Conduction Band-CB) وهي فارغة عادة. مع ذلك، قد يثار الإلكترون إلى نطاق التوصيل بواسطة فوتوناً، على سبيل المثال، الذي يخلف وراءه ثقباً في منطقة نطاق التكافوء. يتواجد زوج الإلكترون– ثقب هذا كموقع إكسايتون (Exciton)، ويمكن اعتبار الإكسايتون، في الواقع، ذرة مجلوبة (Exotic) في حد ذاتها مع نصف قطرها الذري أو نصف قطر بوهر (Bohr radius) .

3.7 الحجز الكمومي – النقطة الكمومية ثلاثية الأبعاد

Quantum confinement – 3D quantum dot

كمثال أولي على الحجز الكمومي نأخذ بلورة كروية ذات قطر (D = 2R) . ولكي تسمى بحق بنية كمومية، يجب على قطر الكرة D أن يكون أصغر من الطول الموجي لــ دي بروجلي، λ؛

$$\lambda = h/p, \qquad (4.7)$$

حيث h هو، مرة أخرى، ثابت بلانك، و $p = hk/2\pi$ هو زخم (Momentum) الإلكترون في العينة عند درجة حرارة T . فإذا أخذنا $E = (3/2)kT = p^2/2m$، حيث E هي الطاقة الحركية، و k ثابت بولتزمان و m كتلة الإلكترون (أو الثقب)، نجد λ عند درجة

حرارة الغرفة (~300 K) مساوية لـــ 6 nm ~. وهذا يعني أن في بلورة كروية قطرها $D <$ 6 nm تضغط حزمة موجة الإلكترونات (أو الثقوب) بشكل غير طبيعي في حيز هو أصغر مما يجب أن تكون فيه عادة. والنتيجة أن الإلكترون يأخذ طاقة أعلى مما كان يمكن أن تكون عادة له. والطريقة الأخرى للنظر في هذا التأثير هو القول إن نصف قطر بوهر الطبيعي لـــ Exciton هو أكبر من بنية البلور المضيف. وتسمى هذه البلورات الصغيرة المضيفة نقاطاً كمومية (Quantum dots)، وتسمى الحالة الفيزيائية الناتجة "الحجز الكمومي" (Quantum confinement).

الآن، دعونا ننظر بمزيد من التفاصيل في قضية النقطة الكمومية الكروية. ولتبسيط الأشياء، نأخذ بئراً كروياً لانهائياً، لكي لا يتحول في الواقع ليكون مقاربة سيئة، ولكي يسمح بالتبصر في عواقب الحجز الكمومي(Quantum confinement) . ولنأخذ الآن عامل هاميلتون (Hamilton operator) (مع إهمال تفاعل كولومب الذي سيناقش في وقت لاحق) على النحو التالي:

$$H = -(h^2/8\pi m_e)\Delta_e - (h^2/8\pi m_h)\Delta_h + V_e(r_e) + V_h(r_h). \qquad (5.7)$$

والكمون:

$$V_i(r_i) = \begin{cases} 0 & \text{عندما} \quad r_i < R \\ \infty & \text{عندما} \quad r_i > R \end{cases} \quad i = e, h \qquad (6.7)$$

في حالة الإكسايتون (Exciton) الوحيد يمكن أن نأخذ:

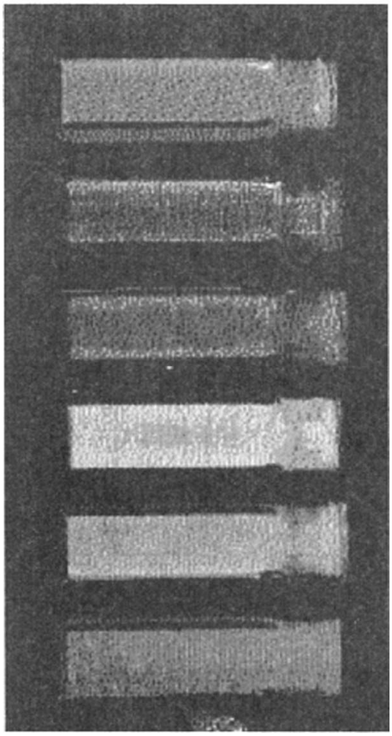
$$\Psi(r_e, r_h) = \varphi_e(r_e)\ \varphi_h(r_h) \qquad (7.7)$$

لقد درست معادلة شرودنجر لبئر كروي لانهائي بشكل مستفيض، ويمكن إيجاد حلولها في معظم النصوص الاصطلاحية ذات العلاقة بميكانيكا الكم. والحل المعياري (Normalized solution) للمعادلة (5.7) معطى من خلال التوافقيات الكروية (Spherical harmonics) (Y_{lm}) ودالاّت بسّل (J_l) (انظر على سبيل المثال، أبراموفيتش (Abramowitz)، وستيغن (Stegun)، دليل الداّلات الرياضية)،

$$\phi^i_{nlm}(r) = y_{lm}(2/R^3)^{1/2}(J_l(\chi_{nl})/\ J_{l+1}(\chi_{nl})) \qquad (8.7)$$

الـــ χ_{nl} هي أصفار داّلات بسّل. ويجب على دالة بسّل $J_l(\chi_{nl}r/R)$ أن تتلاشى أيضاً مع سطح النقطة الكمومية. مع هذه الشروط تعطى طاقات الإلكترونات أو الثقوب بالـــ:

$$E^{e,h}_{nl} = (h^2/8\pi m_{e,h})\ (\chi_{nl}/R)^2 \qquad (9.7)$$



الشكل 2.7 محاليل النقاط الكمومية لأحجام مختلفة. لاحظ أن الاختلاف في اللون لكل محلول يوضح حجم الجسيم اعتماداً على الامتصاص البصري لكل عينة. لاحظ أن الجسيمات الأصغر هي في المحلول الأحمر (يمتص الأزرق)، والتي هي الأكبر حجماً في المحلول الأزرق (يمتص الأحمر).

ما لدينا الآن هو مصطلح إضافي مضاف إلى نطاق فجوة الطاقة E_g المخمنة لعموم الجسم (Bulk)، أي $E_{nl}^{e,h}$ الناتجة من الحجز الكمومي للإلكترون أو للثقب. بالتالي طاقة الفوتون المطلوبة لإنتاج زوج إلكترون–ثقب (Exciton) هي:

$$h\nu = E_g + (h^2/8\pi m_{e,h})\,(\chi_{nl}/R)^2 \qquad (10.7)$$

ينتج من ذلك انزياح فعال لنطاق الفجوة الذي يتناسب مع $1/R^2$ في النظام الكمومي. وقد تم تأكيد الـــ $1/R^2$ مرات عديدة تجريبياً (على سبيل المثال، المرجع 1، الشكل 1) ويؤول هذا الانزياح إلى مصفوفة جميلة من ألوان التألق الضوئي (Photoluminescence colors) في نقاط كمومية ذات أحجام مختلفة مذابة في المحلول (انظر الشكل 2.7). ويمكن فهم ذلك من خلال الحجة التالية: من خلال تقلص حجم الجسيمات الكمومية يتسع نطاق الفجوة. وعندئذ يحصل الانتقال الضوئي إما بالامتصاص (رفع الإلكترون من نطاق التكافوء (Band valence) المأهول إلى نطاق التوصيل

(Conduction band) الفارغ) أو من خلال العملية العكوسة للانبعاث ، أو التألقات الضوئية (Photoluminescence)، حيث تستبدل الانزياحات الزرقاء مقارنة بالمادة الجسيمية أو بنقطة كمومية بحجم أكبر. وعلى الرغم من أن هذا النموذج البسيط يتجاهل العديد من التفاعلات الأكثر تعقيداً التي يجب اعتبارها بوضوح إلا أنه ناجح بشكل ملحوظ في توقع الكثير من النتائج التجريبية، يعطي بوضوح الأساس المتين الذي من خلاله يجب الانطلاق.

4.7 تفاعلات أخرى Other interactions

لكي نخمن وبشيء من التفصيل مستويات الطاقة الحقيقية وشكل نطاق الفجوة لا بد من الأخذ بعين الاعتبار تفاعلات أخرى. وسوف لن نورد هنا المزيد من التفاصيل، ولكن سوف نذكر الأكثر أهمية من هذه التفاعلات. إن الكتلتين m_e و m_h ليستا، في الحقيقة، كتلتي الحيز الحر اللتين نعرفهما، وإنما هما الكتلتان الفعالتان. وترتبط الكتلتان الفعالتان بتقوس نطاق الفجوات حيث يحدث الانتقال بين نطاق التكافؤ ونطاق التوصيل. وفي الواقع، تتغير الكتلة الفعالة طالما أن $\partial^2E/\partial p\partial q$ عند نقطة الانتقال (Transition point). وهذا يعني ضرورة إجراء حسابات نطاق دقيقة تمثل الجزء الكبير من العمل النظري في هذا المجال. هذا وتمتلك الحالات الإلكترونية أيضاًزخماً زاوياً (Angular momentum)(L) وزخماً تدويمياً (Spin momentum) (S) لحصول تفاعلات تأثير مثل تدويم–مدار ($\lambda L.S$) التي تسبب تعديلات في مستويات الطاقة. وهكذا فإن تفاعل متعددي الـــ Excitons في بنى الكموم مثارة، وهي تعدل وتزيح المستويات أيضاً. كما رأينا في المناقشة السابقة لتفاعل كولومب فإن الحساسية الكهربائية (Electric susceptibility) للبلور النانوي المضيف، (ε)، تعدل المستويات. ومما له أهمية خاصة أيضاً تركيبة السطح وتكوينه حيث يحتوي في حجومه الصغيرة على جزء كبير من الذرات في بنية كمومية. إن حقيقة كون المادة التي تغطي النقطة الكمومية ويعاد بها بناء السطح مختلفة عن البنية الجسيمية، تجعل قياس التغييرات سهلة في المطيافية البصرية.

من مثالنا البسيط على النقطة الكمومية الكروية رأينا كيف يعدّل تقلّص حجم البلور المضيف إلى منطقة كمومية (< 6 nm) مستويات طاقة الإلكترونات h ، ويسبب انزياحاً من نطاق الفجوة مع $1/R^2$. كذلك يقدم إنتاج الـــ Exciton، والزوج إلكترون – ثقب، مساهمة إضافية صغيرة لمستوى الطاقة التي تتغير كـــ $1/R$. وهكذا فإن الانزياح في الضوء المرئي الملاحظ من التألق الضوئي (Photoluminescence) للنقاط الكمومية

ذات الأحجام المختلفة في المحلول (الشكل 2.7) هو شاهد على تأثير الحجز (Confinement) في نطاق الفجوة (E_g~1/R^2). وينشأ التألق الضوئي الملاحظ من إعادة اتحاد إلكترون ثقب عندما يرتد الإلكترون إلى نطاق التكافؤ عبر نطاق الفجوة القائم. وتجدر الإشارة إلى أنه وحتى بدون وجود الـ Exciton هنالك انزياح في نطاق الفجوة. ومع أننا سردنا وبشيء من التفصيل النقطة الكمومية الكروية، إلا أن الحجز الكمومي يمكن أن يحصل أيضاً في بعد أحادي (سلك)، أو بعد ثنائي (مستوي) و ثلاثي الأبعاد (كرة أو أي شكل هندسي آخر). وإن النهج المتبع في تنميط ونمذجة هذه الأنظمة يتبع نفس الإجراء المعمول به في حل معادلة شرودنجر، وكذلك في حالة الـ Excitons بما في ذلك تفاعل كولومب. ناقشنا كذلك وبشكل وجيز تفاعلات أخرى لها دور في تحديد مستويات الطاقة وأنطقة الفجوات في النظم الكمومية حيث يحصل الحجز. إن جميع هذه التأثيرات هي حالياً موضع أبحاث نشطة، وستصبح أكثر أهمية عند تطوير تطبيقات الأجهزة الخاصة بها. لاسيما وأن مستقبل أجهزة الكموم صار واعداً، وأن فهم تأثيرات الحجز الكمومي أمر في غاية الأهمية.

إن هذا الدافع النظري في كيفية تغيير الخصائص الإلكترونية والبصرية لمادة ما والتحكم بها من خلال تغيير حجمها بطرائق تخليقية متعددة، يعزز الحاجة إلى إيجاد وسائل لتغيير الحجم من خلال طرائق تخليق مختلفة. ومن المهم أن نشير هنا إلى أن معظم مواد نقطة الكموم التي تقدم خصائص إلكترونية أو بصرية مفيدة أو مثيرة للاهتمام هي في الحقيقة بلورات نانوية نصف موصلة. لذلك، تجدر الاشارة إلى أن فئة كاملة من الجسيمات النانوية المعدنية (مثل الذهب) تعرض أيضاً خصائص كهروضوئية مثيرة للاهتمام، ولكنها تقوم بذلك من خلال آلية مختلفة إلى حدٍّ ما عن تلك الموصوفة أعلاه. وسوف نركز على طرق تخليق النقاط الكمومية نصف الموصلة خلال ما تبقى من هذا الفصل.

من الطرق الأكثر شيوعاً لتصنيع نقاط كمومية نصف موصلة طريقة النمو الغروي (Colloidal) ، والنمو التقيُّلي[*] (Epitaxial)، وزرع الأيونات (Ion implantation). ولكلّ طريقة من هذه الطرق نقاط قوة ونقاط ضعف فيما يتعلق بحجم الجسيمات،

---

[*] التقيُّلية (الإيبيتاكسي أو التنمية البلورية) "Epitaxy" وهي طريقة تنمية بلورية بترسيب غشاء من بلورات أحادية على ركيزة بلورية أحادية.

وترتيبها، وتوزعها، ولكنها تمثل غالبية الطرائق المفيدة في تصنيع النقاط الكمومية. ولعله من المهم ملاحظة أن تطوير أدوات توصيف "ترى" ما دون هذا المستوى وصولاً إلى المقياس النانومتري، أمر بالغ الأهمية بالنسبة إلى دراسة وفهم دقيق لهذه المواد. ورغم أن ذلك لا يمثل محور هذا الفصل (انظر الفصل الأول للاطلاع على مناقشة مفصلة)، إلا أنه من المفيد أن نذكر عدداً من هذه الأدوات المستخدمة لملاحظة الجسيمات النانوية.

إن أبرز هذه الأدوات هي مجهرية الانتقال (النفاذ) الإلكتروني (Transmission Electron Microscopy-TEM) ، الذي يعطي صوراً ذات استبانة ذرية لنقاط كمومية، والأداة الثانية هي مجهرية المجس الماسح (Scanned Probe Microscopy-SPM) وأبرزها مجهرية المسح النفقي (Scanned Tunneling Microscopy-STM) من أجل الحصول على صور ذات استبانة ذرية لنقاط على الأسطح، ومجهرية القوة الذرية (Atomic Force Microscopy-AFM) للحصول على صور ذات استبانة ذرية قريبة للنقاط.

5.7 نمو البلورات النانوية الغروية

Colloidal growth of nanocrystals

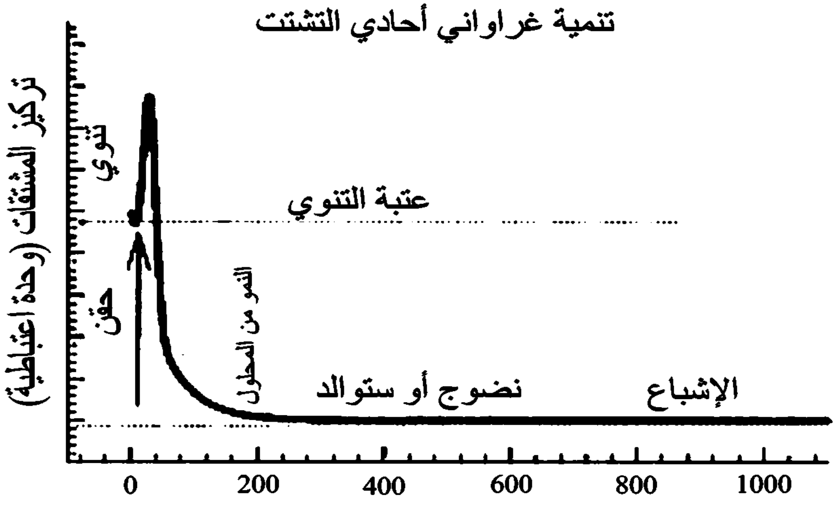
تتعلق الخصائص الإلكترونية والبصرية الحديثة لأنصاف الموصلات وللبلورات النانوية المعدنية إلى حد كبير بحجم البلورات. وللسماح في دراسة هذه الخصائص، تحتاج البلورات النانوية ذات الطبيعة أحادية التشتت(*) (Monodisperse) إلى أن تُركّب، مع لب بلوري واضح المعالم. وينبغي على العينة أحادية التشتت أن تكون حيث البلورات النانوية مماثلة لبعضها البعض من حيث الحجم والشكل والبنية الداخلية وكيمياء السطح. وفي حالة البلورات النانوية، يكون تعريف "أحادي التشتت" فضفاضاً قليلاً، ويستخدم لوصف عينة مع انحراف وسطي أقل من 5 ٪ في القطر. وقد أدت الحاجة إلى أحاديات التشتت هذه في إجراءات تركيبية أدت إلى التحكم في الحجم مع تعديلات عقلانية للبروتوكول التركيبي. ولهذا، فإنه ليس مستغرباً أن تكون طرق التركيب الغروي، أو الكيميائي، لإنتاج نقاط كمومية من أنصاف موصلات هي التقانة الأكثر شيوعاً.

يستند مبدأ التركيب الغروي للبلورات النانوية نصف الموصلة إلى دراسة قام بها ليمر دينيغار Dinegar Le Mur، التي أظهرت أن حدثاً مؤقتاً قصير الأمد لتنوية مجموعة

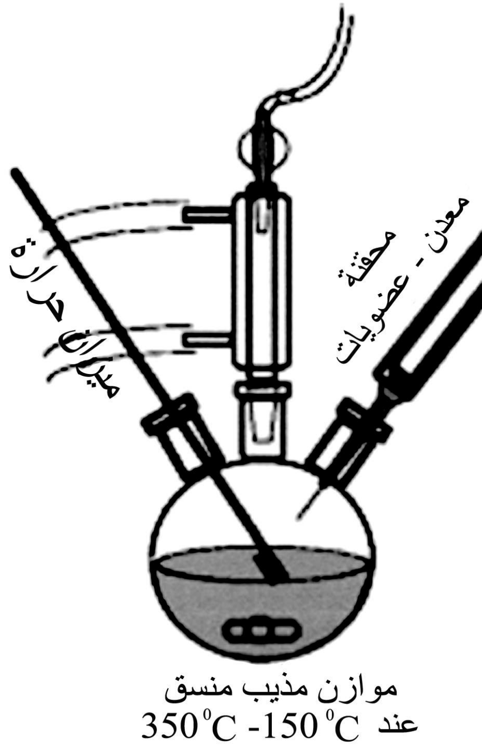
(*) التشتت الأحادي الغروي monodisperse colloidal هو حالة التشتت التي تكون فيه الجسيمات المعلقة لها نفس الحجم، ونفس الشكل ونفس التفاعل.

من النوى متبوعة بنمو بطيء متحكم به على النوى الموجودة تنتهي بتشكيل غرويات أحاديات التشتت (الشكل 3.7).[2] وفي الممارسة العملية، يتم حقن الكواشف بسرعة في وعاء مشحون بمذيب تنسيق (Coordinating solvent) حار (الشكل 4.7)، مما يرفع التركيز فوق عتبة التنوي (Nucleation). إن ذلك ممكن عندما تكون درجة الحرارة كافية لتحلل الكواشف، فيتشكل محلول فوق مشبع لهذه الأنواع. يعقب فوق الإشباع فترة تنوي قصيرة زمنياً تخفف جزئياً من حالة فوق الإشباع، وتؤدي إلى انخفاض في تركيز الأنواع بدون التركيز الحرج للتنوي، و"انفجار" المجاميع النانوية خارج المحلول. وهكذا، طالما أن معدل إضافة المشتقات لا يتجاوز المعدل الذي يتم استهلاكه من قبل البلورات النانوية المتنامية، فلن تتشكل نوى إضافية. وبما أن نمو البلورات النانوية متشابه، فإن توزيع الحجم محكوم أساساً بالزمن الذي يتم خلاله تشكيل النوى التي تستمر في النمو. وذلك يعني ببساطة أنه لزيادة وقت التفاعل فإنه كلما كانت البلورات النانوية أكبر وأكثر اتساقاً فسيعطي ذلك تحكماً كبيراً بالحجم، وكثيراً ما يشار إلى هذا الاتجاه "بالتركيز على توزيع الحجم". يمكن أن تنتج سلسلة من أحجام بلورات نانوية عبر إزالة حجوم (Aliquots) من الوعاء على فترات دورية.

أما الطريقة الثانية في تخليق البلورات النانوية فتنطوي على خلط العناصر البادئة في مذيب تنسيق (Coordinating solvent) تحت درجة حرارة التفاعل. عندئذٍ يخضع التفاعل لزيادة في درجة الحرارة متحكم بها تسرع من وتيرة التفاعل عند نقطة فوق الإشباع.



الشكل 3.7 نموذج لامير لمراحل نمو بلورات نانوية.



الشكل 4.7 جهاز تركيبي لتحضير بلورات نانوية.

يَستفرِغ التشبع مرة أخرى بانفجار تنوي منفصل. يتم التحكم بدقة في درجة الحرارة لضمان بقاء معدل تفاعل المشتقات أقل من، أو يساوي، معدل إضافة المواد إلى سطح البلورات النانوية، وبالتالي تجنّب حصول حالة فوق الإشباع من جديد.

يعرض العديد من أنظمة تركيب البلورات النانوية طور نمو ثانياً، يشار إليه بنضوج اوستوالد(Ostwald ripening) . وخلال نضوج اوستوالد هذا تذوب أصغر البلورات النانوية بسبب ارتفاع طاقة سطحها، ويعاد ترسيب المواد ثانية على بلورات نانوية أكبر. وينتج من هذه السيرورة انخفاض في عدد البلورات النانوية، مع زيادة حجمها. يساعد نضوج اوستوالد أيضاً في إنتاج عينات من بلورات نانوية أحادية التبعثر في سلسلة حجم، مع توزيعات حجم أولية تتراوح بين 10 إلى 15 ٪ من قطر البلورات النانوية. يحدد حجم البلورات النانوية أساساً بالفترة الزمنية القصيرة التي تتشكل خلالها النوى وتبدأ في النمو. بالإضافة إلى ذلك يحفز ارتفاع درجات حرارة المحلول نضوج اوستوالد. وبالنتيجة نحصل على متوسط أحجام أكبر للبلورات النانوية.

يمكن تعديل التفاعلات الغروية لتشكيل بلورات نانوية بشكل منهجي، وذلك لتحقيق مزيد من التحكم في حجم البلورات النانوية التي تتشكل، وذلك من خلال تعديل متغيرات التفاعل مثل التركيز، ودرجة الحرارة واختيار المتفاعل... الخ. وتسمح النسبة بين المواد المتفاعلة ومواد التوتر السطحي (Surfactants) بمزيد من السيطرة على الحجم، فعلى سبيل المثال ينتج من النسبة العالية للتوتر السطحي تشكيل نوى صغيرة خلال التنوي التي تؤدي لاحقاً إلى تشكيل بلورات نانوية أصغر. كذلك، فإن خيار عوامل التوتر السطحي يؤثر أيضاً، وبقوة، في حجم البلورات النانوية. هذا وتمتز عوامل التوتر السطحي بشكل متعاكس على سطح البلورات النانوية لتشكيل طبقة مغلقة تعمل لتحقيق الاستقرار في البلورات النانوية، فضلاً عن تحقيق نمو معتدل. وكلما كان ثابت ترابط عوامل التوتر السطحي مع السطح عالياً، كان معدل إضافة مواد التوتر السطحي إلى البلورات النانوية المتشكلة منخفضاً. وينتج تبعاً لذلك بلورات نانوية ذات حجوم بمتوسط صغير. إضافة إلى ذلك يمكن استخدام أزواج من عوامل التوتر السطحي لتحقيق نمو معتدل وزيادة التحكم بالحجم. فعلى سبيل المثال عندما يرتبط أحد العوامل بإحكام إلى السطح في حين يكون الآخر أقل إحكاماً نحصل على تسارع في النمو، وفي إنتاج تركيبة، يمكن من خلالها ضمان معدل نمو ومعدل حجم يمكن التحكم فيهما.

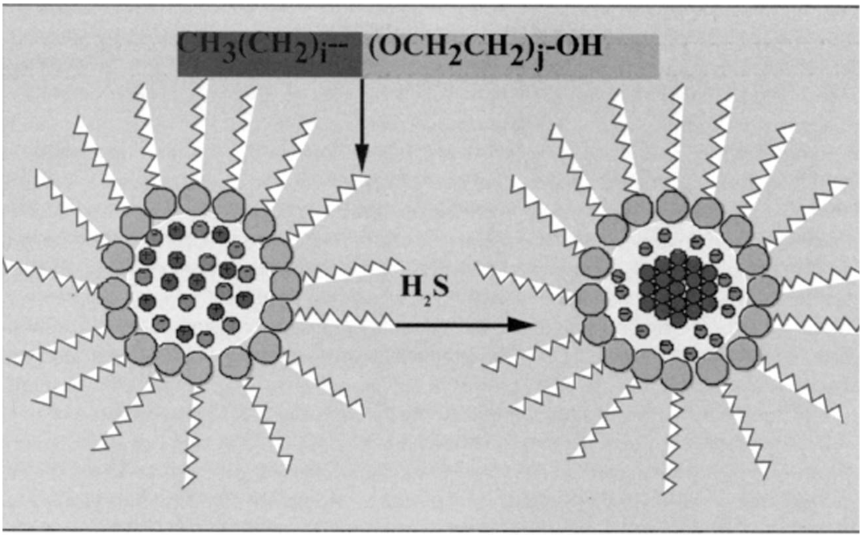
يتحقق التضييق النهائي لتوزيع حجم البلورات النانوية خلال الترسب الناجم عن إضافة مذيب ثانٍ إلى محلول التفاعل. وكثيراً ما يشار إلى المذيب الثاني على أنه لامذيب (Nonsolvent) لأن تفاعله غير مواتٍ مع مجموعات سطح البلورات النانوية، ولكنه قابل للامتزاج (Miscible) مع المذيب المتفاعل. وينتج من إدراج اللامذيب تجميع البلورات النانوية ممّا يتسبب بتلبدها (Flocculation) . ذلك هو إلى حد كبير نفس العملية التي تحدث عندما يعاد بلورة مادة عضوية من محلول عن طريق إضافة مذيب غير قابلة للذوبان فيه. يتيح النبذ المركزي لمعلق البلورة النانوية للمذيب أن يُصفق (Decanted) وأن تعزل منه المساحيق النانوية. كما أن بطء تسحيح (Titration) اللامذيب يسمح بالتلبد الجزئي فقط حيث تتجمع فيه بدايةً أكبر البلورات النانوية ما يؤدي إلى مساحيق غنية مع بلورات نانوية أكبر.

البلورات النانوية نصف الموصلة: مجموعة II-VI

Group II- VI semiconductor nanocrystals

يتم تحضير مجموعة أنصاف الموصلات II-VI *(ME)*، حيث *M* = الزنك والكادميوم والزئبق و*E* = الكبريت، السلينيوم والتيلوريوم، وذلك باستخدام المبادئ التي

سبق وصفها. ولعل هذا الصنف من أنصاف الموصلات النانوية هو الأكثر تصنيعاً ودراسة، ويعود السبب في ذلك إلى سهولة تركيبه. يتم قدح (Triggered) حالتي فوق الإشباع، ومن ثم التنوي عن طريق الحقن السريع لمشتقات معدن–عضوي في مذيب تنسيق جيد المزج وساخن جداً (350°C–150°C).



الشكل 5.7 مخطط لكيفية حصول ترسب مجموعة عنقودية في محلول من أن تحدث في محلول من مذيلة[*] (Micel) معكوس. ويتم تنظيم حجم المجموعة حسب حجم المذيلة (تركيز).

من مصادر المجموعة II التي استخدمت على نطاق واسع الألكيلات المعدنية مثل ثنائي مثيل الكادميوم (Dimethylcadmium)، وثنائي إيثيل الكادميوم (Diethylcadmium)، وثنائي إيثيل الخارصين (Diethylzinc)، وثنائي بنزيل الزئبق (Dibenzylmercury). أما مصادر بادئات المجموعة VI فهي غالباً ما تكون كالكوجينيدات الفوسفين العضوي (Chalcogenides organophosphine-R_3PE) أو كالكوجينيدات البيسترميثيلسيليل (Bistrimethylsilylchalogenides-TMS_2E)، حيث E = S، Se أو Te. غالباً ما يتم تحديد TMS_2S كمصدر كبريت لأنه أكثر تفاعلاً من R_3PS، ومع ذلك فإن (Chalcogenides organophosphine) سهلة التحضير، وتستخدم على نطاق واسع كمصدر للـ Se والـ Te. مذيبات التنسيق التي تستخدم في هذه التفاعلات فهي سلسلة طويلة من (Alkylphosphines) (R_3P)، وأكاسيدها (Alkylphosphine oxides-R_3PO)،

(*) المذيلة (micel) جسيم مكهرب أو مركز استقطاب جزيئي للشد أو التوتر السطحي في السوائل.

والـــ Alkylphosphites، وAlkylphosphates، وPyridines، وAlkylamines والفيورانات (Furans) . (انظر الشكل 5.7 على سبيل المثال).

التفاعلات التي تنطوي على استخدام بادئات مختلطة مثل خليط من TMS_2S و R_3PSe تنتهي عادة بتشكيل سبائك. بيد أن العناصر المتفاعلة الناتجة من البلورات النانوية لا تعكس بشكل مباشر نسبة البادئات الأولية، بل على العكس تعكس معدل تفاضلية خلط البادئ (Differential rate of precursor incorporation) . من المهم اختيار البادئ والمذيب الملائمين لكل تفاعل. على سبيل المثال، R_3PO يتفاعل بقوة مع الزنك إلى حد أنه يؤخر النمو، ولكن استبدال أكسيد الـــ Alkylphosine مع آلكيلامين (Alkylamine) يؤدي إلى تعزيز معدل النمو.[3]

أنصاف موصلات المجموعة III-V   Group III-V semiconductors

يتم تخليق بلورات نانوية نصف موصلة InE من المجموعةIII-V، حيث E = الفسفور والزرنيخ، عن طريق إجراء مماثل لما هو موضح في أنصاف الموصلات II-VI. ما عدا بادئ الـــ In $[InCl(C_2O_4)]$, الموجود فعلاً في مذيب التنسيق $[R_3P/R_3PO]$ قبل حقن الـــ TMS_2E، حيث E = As أو P. ويتطلب نضوج اوستوالد لهذه المجموعة من البلورات النانوية أكثر من 1−6 أيام لتحقيق بلورات ذات حجم، وشكل، وبنية داخلية وكيمياء سطح ملائمين.[4]

6.7 النمو التقيلي   Epitaxial growth

الطريقة الأخرى لتخليق نقاط الكم هي من خلال النمو التقيلي (Epitaxial growth) لمجاميع عنقودية (clusters) على ركيزة. وهنالك العديد من المتغايرات للنمو التقيلي للمواد يمكن القيام بها بمجموعة متنوعة من الطرق. وفيما أن موضوع كيفية حصول النمو التقيلي أوسع من رحاب هذا الكتاب، إلا أنه في الأساس عملية تكثف غشاء بلوري (أو غشاء من بلورات يتراوح حجم جسيماتها من ذرات إلى عدة ميكرونات) من بخار أو سائل على ركيزة معينة. وتتضمن بعض طرق النمو التقيلي من الطور البخاري تقيل حزمة جزيئية، وترسيب أبخرة كيميائية، وتذرية بالليزر (Laser ablation) ولكل تذرية طيف من الطرائق المتفرعة. يمكن أن يحدث النمو التقيلي كهروكيميائياً (Electrochemically) من سائل، أي ("بالتغشية Plating ")، وذلك من خلال عمليات البلورة، ومن خلال عمليات لانجميور − بلودجيت ("التغميس Dipping "). تستخدم هذه

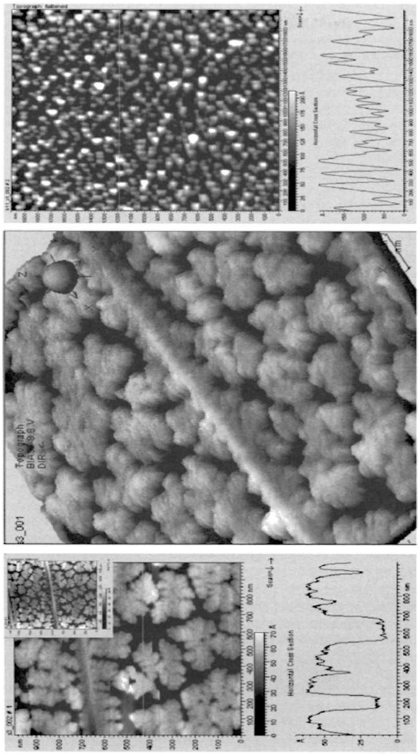
الطرق عادة لإنتاج أغشية تتراوح سماكتها من عدة ذرات إلى عدة ملليمترات. من ناحية أخرى، ولإنتاج نقاط كمومية على ركيزة بواسطة أيٍّ من هذه الطرق، يتوجب ممارسة قدر أكبر من السيطرة على شروط النمو (تدفق المواد إلى الركيزة، الركيزة نفسها، البلوَّرة (Crystallinity) أو ترتيب مكونات الركيزة، ودرجة حرارتها، وظروف أخرى محيطة). ومن خلال هذا النهج الأكثر دقة لترسيب المواد على ركيزة معينة، يمكن أن تنتج مجموعات أو نقاط كمومية. وإن أحد العناصر الرئيسية في نمو النقاط الكمومية بدلاً من البلّورة الكثيفة أو استخدام أغشية بلورية أحادية (Single crystal films) هي في التطابق المناسب (أو عدم تطابق) في الطاقات الحرة للمواد المرسبة وعلى الركيزة. ويمكن الحصول على تفاصيل عن ذلك في أي من النصوص العديدة المتعلقة بطرق النمو التقيلي.

تسمح طريقة النمو التقيلي، ولمدى واسع، من التحكم بنقاط الكم على ركيزة معينة. ومن خلال هذه الطريقة يمكن تحقيق مصفوفة (Matrix) منتظمة ضمن شروط نمو منتقاة. وإذا أخذنا واحدة من هذه الطرق الفرعية كمثال عن كيفية حدوث هذه الطريقة، يمكننا توضيح بعض نقاط متانة هذه التقانة. في تقيّل الحزمة الجزيئية، يصدم دفق من الذرات أو الجزيئات، الذي يمكن إنتاجه بعدة طرق، في محيط خواء عالٍ أو عالٍ جداً، ولدى اصطدام الذرات بالركيزة تتكثف هذه الذرات و "تتجمع" على السطح في صفيف من الجسيمات ثنائي الأبعاد غير منتظم. وفي مثال شائع، يمكن إنتاج دفق من الذرات بتبخير حجم من المادة في خلية كنودسن (Knudsen cell)، أو في جفنة (Crucible) من مادة معينة. ومن خلال تغيير ضغط غاز المحيط ونوعه (على سبيل المثال، استخدام بعض الغازات الخاملة مثل الأرجون أو الهيليوم)، يمكن أن يتحقق ترسب مسبق لمجاميع عنقودية ذرية، في الطور البخاري. وهذه طريقة مفيدة لأن انتقاء حجم المجاميع يمكن القيام به من خلال تغيير شروط الغاز، وبالتالي، يمكن ترسيب المجاميع العنقودية النانوية (Nanoclusters) مباشرة على ركيزة معينة. في الشكل 6.7 نرى مثالاً على غشاء من بلورات الـــجرمانيوم (Ge) النانوية تبخر، ومن ثم تكثف على نوعين من الأسطح (الغرافيت في الصورتين إلى اليسار، والركيزة Si إلى اليمين). تم أخذ الصور باستخدام مجهر القوة الذرية (AFM) الذي لا يعطي فقط معلومات عن حجم الكتلة، ولكن أيضاًعن هيئة (Morphology) الغشاء.

ومع أنها ليست بالضبط تقيّلية، إلا أنه بالإمكان إنتاج أغشية أكثر سماكة من مجاميع عنقودية نانوية على السطوح مع توزيع واسع للحجم، ولكن برقم كثافة أعلى.

ومع الأغشية الأكثر سماكة تكون، المصفوفات غير المرتبة شائعة إلى حدٍّ ما. وبالإمكان تنظيم حجم التقيّل من خلال تنفيذ شروط طريقة إيصال الذرة إلى سطح الركيزة، وكذلك شروط تلدين الركيزة (إذا تطلب الأمر). إن التلدين اللاحق للمجاميع النانوية على الركيزة يمكن أن يسفر عن مجاميع نانوية ومن أغشية النقطة الكمومية.

وهنالك طريقة أخرى لانتاج وفق هذه المواد هي التذرية بالليزر، التي بموجبها تحافظ أنصاف الموصلات (على سبيل المثال، أكاسيد المعادن) على قياس الاتحاد العنصري (Stoichiometry) للمواد الأساسية في بنيتها. كما أن رشرشة (Sputtering) المواد البادئة الجسيمة هي طريقة أخرى لإنتاج دفق ذري (أو الفيضان في هذه الحالة بسبب الدفق الكثيف من الذرات الذي يمكن أن تنتجه هذه الطريقة) لتترسب على ركيزة معينة.



الشكل 6.7 صور مجهر القوة الذرية (AFM) لمجاميع عنقودية نانوية من الـــ Ge على نوعين من الأسطح. الغرافيت في الصورتين إلى اليسار، والـــ SiO_2 إلى اليمين. تعطي الخطوط البيانية في الشكل سمات عمودية لتقطعات الخط من خلال صور الـــ AFM التي تعلوه مباشرة، وتعطي معلومات كمية عن الحجم.

بمجرد وصول المادة إلى سطح الركيزة يحصل العديد من الأشياء. فإذا كان هناك ما يكفي من الطاقة ورقم الكثافة، يمكن عندها للذرات أن تتحرك على السطح في بعدين على امتداد السطح، ومن ثم تتكتل في إما : صفيفة مخففة (Dilute array) من مجاميع صغيرة منظمة جيداً (عدد الذرات في المجموعة <20) أو بتكتل عشوائي في مجاميع تتراوح في حجمها من أقل من 1 نانومتر إلى عدة ميكرونات (انظر الصورة إلى أقصى اليمين في الشكل 6.7). في الحالة الأولى، تحتاج صفيفة جيدة التنظيم من مجموعات صغيرة على ركيزة تتطلب شروطاً خاصة وصارمة للنمو، كركائز بلورية وحيدة (Single crystal substrates) مع أسطح نظيفة، وإلى مطابقة مناسبة مع الطاقات الحرة للسطح بين مادة المجاميع والركيزة) وذلك لتحقيق هيئة تضاريس (Morphology) غشائية مخففة. ويمكن تحقيق التحكم في حجم نقطة كمومية عن طريق المحافظة على كمية منخفضة في المادة على الركيزة والإبقاء على الظروف الأصلية المحيطة ثابتة. إن لصفيفات النقاط الكمومية هذه أهمية كبيرة لإمكانية استخدامها في الذاكرات فائقة الكثافة، أو كركائز تسجيل وتساعد بشكل جيد في التوصيف الكمي للمقياس النانوي. وإن الأغشية عشوائية التنظيم للمجاميع النانوية هي أكثر طرق النمو التقيلي نموذجيةً وهي الأمل المرجى لرخص ثمنها أولاً، ولعدم تطلبها لشروط إنتاج صارمة (ليس في جميع الأنواع) ثانياً. في كلتا الحالتين، يمكن لتلدين أغشية المجاميع النانوية أن يغيّر مورفولوجية الغشاء أو حجم الجسيمات من خلال الانتشار ثنائي الأبعاد ونضوج السيرورة (اوستوالد فضلاً عن غيره).

من الملاحظ أننا ركزنا في سردنا الحالي على متغير واحد فقط في النمو التقيلي للنقاط الكمومية، وذلك لأنها فكرة توضيحية للطريقة العامة. وإنها تنتج أساساً أغشية لمجاميع يمكن أن ينظم حجمها وعناصرها المتفاعلة من خلال وسائل مختلفة. وميزة واحدة لهذه الطريقة هي أنها تنتج نقاط كمومية ذات صلة مباشرة مع المواد الماكروية (الركيزة) التي من شأنها أن توصل النقطة مباشرة ببعض المصادر الإلكترونية، ما يؤدي إلى مزيد من المعالجة في تصنيع بعض الأجهزة الكهروضوئية .

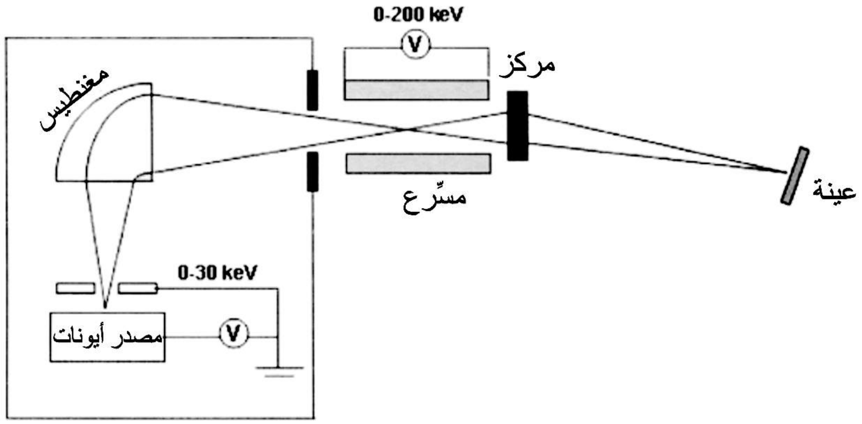
7.7 تشكيل النقاط الكمومية بواسطة الزرع الأيوني

Quantum dots formed by ion implantation

إن الطرق البديلة لنمو النقاط الكمومية كيميائياً أو بالتقيل موجودة في المواد المركبة للنقطة الكمومية (Quantum dot composite-QDC) نفسها. وتنتج مواد الـــ QDC عادة بطريقة زرع الأيونات ذات الطاقة العالية (عدة kV) في مادة صلبة (الشكل 7.7).

وتعتبر عملية زرع الأيونات الطريقة المثلى لإنتاج مواد الـ QDC لأنها تتيح السيطرة على سمة الأيون المزروع، كالسيطرة على المكانية (Spatial) وعلى الجرعة. ونظراً إلى الدرجة الانتقائية العالية في سيرورة الزرع الأيوني، يمكن استخدام مواد الـ QDC في تطبيقات تتراوح بين الديودات الباعثة للضوء إلى إلكترونيات أنصاف الموصلات. وسيتم التركيز في هذا الفصل على: كيف يمكن لسيرورة الزرع الأيوني أن تنتج جزيئات كمومية جيدة التكوين، وكذلك كيف يمكن لجزيئات نقاط الكم هذه أن تتفاعل مع الضوء.

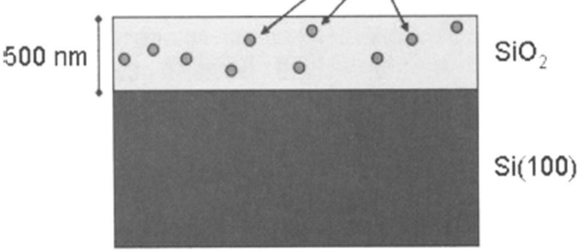
إن طريقة إنتاج مواد QDC عن طريق زرع الأيونات واضحة المعالم تماماً. وبها يتم توجيه حزمة أيون مكثفة لنوع ملائم من نصف موصل، وذلك لقصف هدف زجاجي، عادة، ثاني أكسيد السليكون (SiO_2). فمثلاً تم تحقيق نمو نقاط Si كمومية في مصفوفات SiO_2 بواسطة زرع أيونات Si (الجرعة $\sim10^{17}$ ions cm^{-2}) عند طاقات من 200 keV في طبقة SiO_2 بسماكة 0.65 μm-0.75 μm منماة على رقاقة سليكون (100) (الشكل 8.7). وبعد الزرع، يتم تلدين الركيزة Si/ SiO_2 عند درجات حرارة تصل إلى 1100^oC. يمكن تكوين مواد QDC جيدة بنقاط Si كمومية من مختلف الأحجام (بقطر يتراوح بين 60 Å-20 Å) يتوقف ذلك على جرعة وطاقة حزمة الـ Si^+ (الشكل 8.7). ويمكن تطبيق هذا المخطط العام على مجموعة متنوعة من الأنظمة الأخرى بما في ذلك الـ Ge ، Au و Ti وبعض الأنظمة الثنائية مثل الـ GaAs ، CdSe، وGeSi.



الشكل 7.7 توضيح تخطيطي لسيرورة زرع أيوني ذي طاقة عالية لصنع نقاط كمومية.[5]

كيف يمكن لأيون ذي طاقة عالية تم زرعه في ركيزة زجاجية أن يشكل في الواقع نقطة كمومية؟ عندما يزرع أيون ذو طاقة في ركيزة، سوف يفقد طاقتة بسرعة

كبيرة من خلال التفاعل مع الركيزة. وسوف تصطدم الأيونات مع ذرات الركيزة بطريقة عشوائية حتى تبطئ إلى طاقة تقترب من الطاقة الحرارية (kT = 0.025 eV). وبسبب الشروط المتطرفة لحدث الزرع الأولي، فمن الممكن أن تصبح الركيزة فوق مشبعة مع أيون الإشابة (Dopant ion) . يشير فوق الإشباع إلى الحالة التي يتم فيها إذابة كمية من المذاب (الأيونات) في محلول (المصفوفة) أكبر مما هو ممكن عادة. من ثم يتم تلدين الركيزة فوق المشبعة ببطء لتعزيز الخطوة الأولى في تشكيل النقطة الكمومية، التنوي والنمو.



الشكل 8.7 إيضاح لمقطع عرضي لنقاط كمومية من السليسيوم Si شُكِّلت في مصفوفة زجاجية عبر زرع الأيونات. لاحظ أن الترتيب العشوائي والشكل الكروي لجسيمات النقاط الكمومية متوقع أن يكونا لنقاط كمومية مزروعة في وسط لابلوري.[6]

إن هذا الفرط في الإشباع لأنواع أيونية في المصفوفة ينفِّس بتنوي الأيونات في جسيمات كموم صغيرة الحجم (20 Å >). وخلال التنوي، يهبط تركيز هذه الأنواع في محلول دون التركيز الحرج للتنوي، ويمكن حينئذٍ إضافة مواد أخرى إلى النوى الموجودة فقط. هذا ويحدث هذا التنوي "الأولي" و"مرحلة النمو" عند درجة حرارة تزيد على 500°C.

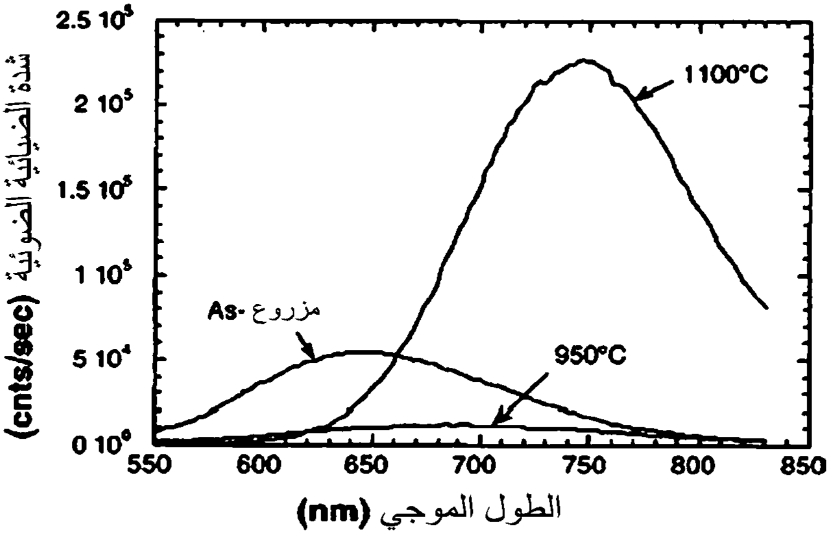
المرحلة الثانية من نمو نقاط الكم تحدث من خلال عملية تسمى نضوج أوستوالد (Ostwald ripening) التي تم تقديمها في وقت سابق من هذا الفصل. إن نضوج أوستوالد هي العملية التي يتم خلالها تشكيل بلورات صغيرة كثيرة في البداية، لكنها تختفي ببطء، باستثناء عدد قليل منها ينمو بشكل أكبر على حساب البلورات الصغيرة. وبعبارة أخرى، تتصرف البلورات الصغيرة بمثابة "البذور" للبلورات الأكبر. وخلال نمو البلورات الأكبر، تستنزف المنطقة ما حولها من البلورات الصغيرة. وتحصل هذه العملية تلقائياً لأن

البلورات الأكبر مفضلة أكثر من ناحية الطاقة من البلورات الصغيرة. وفيما هو مفصل من ناحية طاقة تشكيل بلورات صغيرة كثيرة، (أي لأنها تتنوى بسهولة أكبر) فإنه من ناحية الديناميكا الحرارية تكون البلورات الكبيرة أكثر تفضيلاً (أي لديها طاقة سطح أدنى). لذلك، من وجهة نظر حركية، فإنه من الأسهل تنوية بلورات صغيرة وكثيرة العدد. للنوى من ناحية أخرى طاقة سطح كبيرة، ويمكن أن تبلغ حالة الطاقة الدنيا إذا تحولت إلى بلورات كبيرة، وبالنسبة إلى الانتشار المحدود بنضوج أوستوالد، فإن التغير في متوسط حجم البلورة يتناسب مع الجذر التكعيبي للزمن ويمكن التعبير عنه كـــ $R \propto (At)^{1/3}$، حيث R هو نصف قطر الجسيمات، t هو الزمن المناسب، ويمثل A اتحاد مجموعة من الثوابت التي ترتبط مع نوع المواد ذات الصلة. أما بالنسبة إلى التلدين خلال فترات طويلة، فإن نضوج اوستوالد يميل إلى حالة مقاربة (Asymptotic region) ، مما يعني وجود حد مطلق للحد الأقصى لحجم نقطة كمومية يمكن أن تنمو عن طريق نضوج أوستوالد (انظر الشكل 3.7).

إن التداخل بالدور بين جرعة الأيون وتلدين QDC لتحديد حجم الجسيمات هو أيضاً مهم جداً. فبزيادة جرعة الأيون في سيرورة الزرع سوف يزيد من مستوى فوق التشبع الأيوني. ومع ازدياد النسبة المئوية لفوق التشبع، فإن متوسط حجم الجسيمات سيزداد أيضاً، لأنه سيوجد أيونات أكثر لكل وحدة مساحة لبدء التنوي والنمو. بالإضافة إلى ذلك، فإن ارتفاع درجة حرارة التلدين ينتج أيضاً كمية من نقاط كمومية بأحجام كبيرة، كنضوج أوستوالد التي هي عملية نمو عند درجات حرارة عالية. من الشيِّق ملاحظة أن تغيير المتغيرين تبعاً لذلك يمكن ان ينتج مجموعة واسعة من أحجام نقاط كمومية. فعلى سبيل المثال، وجد الباحثون أن لنقاط الكم Ge، والتي نمت من جرعة Ge^+ من 10^{17} $ions \cdot cm^{-2}$ يبلغ متوسط حجم نقطة الكم فيها حوالى 50 Å ~ عندما تلدن عند درجة حرارة 600°C ، في حين يزيح التلدن عند درجات حرارة 1000°C متوسط الحجم إلى ما يقرب من 80 Å ومع نقاط كمومية بأحجام كبيرة تصل إلى 200 Å. مع ذلك، فإن جرعة أيون Ge^+ من 6×10^{16} $ions \cdot cm^{-2}$، مع تلدن لاحق عند 1000°C تؤدي إلى تشكيل نقاط كمومية جيدة مع متوسط حجم 45 Å ومع انخفاض في درجة تشتت الحجم.

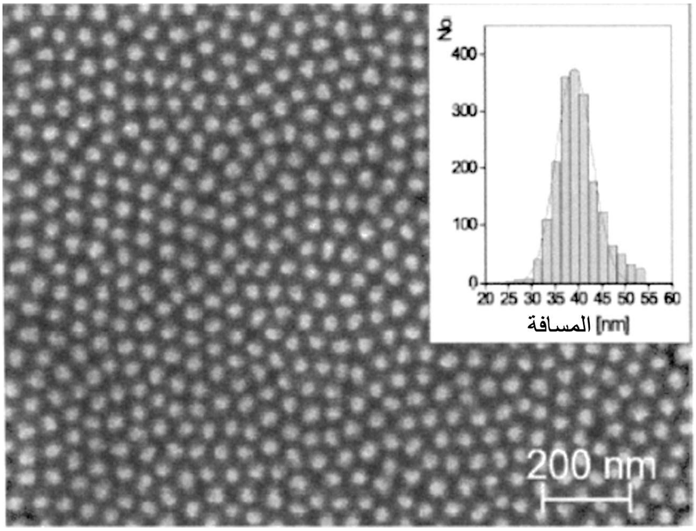
كنتيجة للحجز الكمومي، تميل مواد أنصاف الموصلات إلى إظهار تكميم (Quantization) لبنى النطاق الجَسِيمة، بالإضافة إلى انزياح أزرق لنطاق الفجوة (Band gap) البصري. وذلك يعني، على سبيل المثال، أن السليكون (Si) و سيلينيد الكادميوم (CdSe)، وهما مادتان شهيرتان لنقاط كمومية، لهما على التوالي نطاقا فجوة جسيمة 1.12

eV و 1.74 eV (عند 298 K). ويمكن أن تنزاح طاقة فجوة كل منهما تجاه المنطقة المرئية من الطيف الكهرومغناطيسي. وإن هذه الخاصية الفريدة تجعل هذه المواد مفيدة جداً في التطبيقات التكنولوجية. تظهر مواد Si QDC آثاراً قوية على الحجم الكمومي مع درجة حرارة التلدين، التي من المتوقع أن تنمو فيها نقاط كم بحجم أكبر مع ازدياد درجة حرارة التلدين (الشكل 9.7). وبعد التسخين بدرجة حرارة 950°C، تصبح لنقاط الكم Si طاقة تألق ضوئي (PL) (Photoluminescence) تساوي 1.82 eV ~. أي بعبارة أخرى، يؤدي التسخين عند 1100°C إلى طاقة PL 1.65 eV~. يتوافق هذا الاختلاف مع تغيير في حجم نقطة كموم الـــ Si من أقل من 20 Å عند 950°C إلى حوالى 30 Å عند 1100°C.



الشكل 9.7 أطياف التألق الضوئي (Photoluminescence) من الـــ Si المزروع في SiO_2 (400 keV, 1.53×10^{17} cm^{-2}) وبعد التلدين بدرجتي 950°C و 1100°C. (من المرجع 4 بإذن من المعهد الأمريكي للفيزياء).

يمكن أن يوفر زرع الأيونات أيضاً موارد لدراسة بنية مواد الـــ QDC . وقد استخدم الباحثون في جامعة دلفت زرع الأيونات لإنتاج نقاط كمومية لليثيوم (Li) فى ركائز من أول أكسيد المغنسيوم (MgO). وتتشكل نقاط كموم Li بمتوسط حجم أقل من Å 100 بزرع أيونات Li ذات طاقة 30 keV ومع تلدين لاحق عند 700°C. نقاط الكم هذه مع بنية fcc غير عادية، على الرغم من وجود الـــ Li في صفيفة ذات بنية جسيمية bcc. إلا أن هذه الأنواع من مواد الـــ QDC تسمح بمزيد من الفهم لفيزياء المواد مؤقتة الاستقرار.



الشكل 10.7 صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح لأنماط نقطة كمومية على سطح GaSb مستحثة برشرشة أيون أرجون Ar، مع طاقة أيون 500 eV. تظهر النقاط ترتيباً سداسياً مع طول موجة مميزة تتعلق بطاقة الأيون. وتظهر المضمنات (Insets) التوزيع المقابل لأقرب مسافة جوار. (من المرجع 5 بإذن من الجمعية الفيزيائية الأمريكية).

وهنالك شكل آخر من الزرع الأيوني يسمى "الرشرشة الأيونية" (Ion sputtering) يمكن استخدامه لتشكيل مواد جيدة لنقاط كمومية. الرشرشة الأيونية هي نوع من الزرع الأيوني ولكن بطاقة منخفضة. والفرق الرئيسي بين الزرع الأيوني والرشرشة الأيونية هو أن مواد الرشرشة ليست مواد مركبة ؛ بل هي صفيفات جيدة من نقاط كمومية على سطح الركيزة. وعند قصف سطح الركيزة بأيونات Ar بطاقة 1 keV يجعل هذا من الممكن انتاج صفيفات سداسية من نقاط كمومية (الشكل 10.7). يحدث ذلك بسبب عدم الاستقرار الناجم عن حزمة أيونات الأرجون الطاقية. يتسبب عدم استقرار السطح بخضوع ذرات سطح الركيزة إلى انتشار أيوني مستحث. ويمكن ربط الانتشار السطحي بخاصية الطول الموجي، l_c، للصفيفة السداسية المعطاة بـــ $l_c = 2E\sqrt{(2D/E)}$ ، حيث D هو ثابت الانتشار و E طاقة الأيون.

8.7 مطالعة إضافية Further reading

L. I. Schiff, *Quantum Mechanics*, 3rd ed. (New York: McGraw-Hill, 1968).

F. K. Richtmyer, E. H. Kennard, and J. N. Cooper, *Introduction to Modern Physics*, 6th ed. (New York: McGraw-Hill, 1969).

C. H. Kittel, *Introduction of Solid State Physics* (New York: John Wiley and Sons, Inc., 1996).

N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (London: Holt, Rinehart and Winston, 1976).

U. Woggon, *Optical Properties of Semiconductor Dots, Springer Tracts in Modern Physics* (Berlin: Springer Verlag, 1997).

L. Banyai and S. W. Koch, *Semiconductor Quantum Dots* (London: World Scientific, 1993).

L. Jacak, P. Hawry1ak, and A. Wojs, Quantum Dots (Berlin: Springer-Verlag, 1998).

P. Harrison, Quantum Wells, Wires and Dots (New York: John Wiley and Sons, Ltd., 2000).

J. G. Zhu, C. W. White, J. D. Budai, S. P. Whitrow, and Y. Chen, *Journal of Applied Physics*: vol. 78 (1995), p. 4386.

C. V. Falub, P. E. Mijnarends, S. W. H. Eijt, M. A. van Huis, A. van Veen, and H. Schut, *Physical Review*: B 66, 075426 (2002).

L. E. Bros, *Journal of Chemical Physics*: vol. 80 (1984), p. 4403, and vol. 90 (1986) 2555.

Y. Kayanuma, *Physical Review*: vol. 38 (1988), p. 9797.

Questions أسئلة

1. بالاعتماد على الشكل 10.7، استخدم خاصية الطول المميزة المشتقة بالتجربة وطاقة أيون الأرجون لحساب معدل الانتشار السطحي.

Referances المراجع

1. C. B. Murray, D. J. North, and M. G, Bawendi, *Journal of the American Society*: vol. 115 (1993), p. 8706.
2. V. K. La Mer and R. H. Dinegar, *Journal of the American Society*: vol. 72 (1950), p. 4847.
3. M. A. Hines and P. Guyot-Sionnest, *Journal of Physical Chemistry*: B 102 (1998), p. 3655.
4. A. A. Guze1ian, U. Banin, A. V. Kadavanich, X. Peng, and A. P. Alivisatos, *Applied Physics Letters*: vol. 69, (1996), p. 1432.
5. S. P. Withrow, C. W. White, A. Meldrum, J. D. Budai, D. M. Hembree, Jr., and J. C. Barbour, *Journal of Applied Physics*: vol. 86 (1999), p. 396.
6. S. Facsko, H. Kurz, and T. Dekorsy, *Physical Review Letters*: B 63 (2002), p. 165329.

الفصل الثامن

المركبات النانوية

Nanocomposites

روبرت س. كامَّراتا(*)

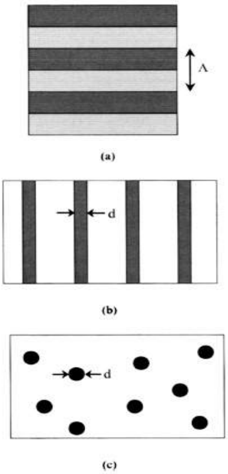
قسم علم وهندسة المواد بجامعة جونز هوبكنز، بالتيمور، ماريلاند.

1.8 مقدمة Introduction

يمكن تعريف المركبات النانوية Nanocomposites بأنها مواد متعددة الأطوار حيث لطور واحد أو أكثر بعد واحد على الأقل من رتبة الـــ 100 nm أو أقل. ويتكوَّن معظم المركبات النانوية التي جرى تطويرها، التي اتسمت بأهمية تكنولوجية من طورين. ويمكن تصنيف تلك المواد من حيث بنيتها الميكروية في ثلاثة أنواع رئيسية (انظر الشكل 1.8): (أ) مركبات نانوية طبقية ذات طبقات متناوبة نانوية المقاس، (ب) ومركبات نانوية خيطية تتألف من مصفوفة تحتضن قضباناً (مصطفة عموماً) ذات أقطار نانوية المقاس، (ج) ومركبات نانوية جُسيْمية تتكون من مصفوفة تحتضن جسيمات نانوية المقاس. وعلى غرار المركبات العادية الأخرى، يمكن لخواص المركبات النانوية مجتمعة أن تتفوق على خواص أطوارها منفردة. أكثر من ذلك فإن تقليص مقاسات تلك الأطوار حتى المقياس النانومتري يمكن أن يؤدي إلى خصائص غير مألوفة محسَّنة غالباً. ومن السمات البنيوية الميكروية الهامة للمركبات النانوية النسبة الكبيرة لمساحة السطوح فيما بين الأطوار إلى الحجم. على سبيل المثال، يمكن لهذه النسبة أن تصل إلى $700\,m^2/cm^3$ في جسيمات الصلصال الطبقي (سليكات الألمنيوم) في مركبات البوليمرات النانوية، وتلك نسبة تعادل

(*) Robert C. Cammarata, Department of Materials, Science and Engineering, Johns Hopkins University, Baltimore, MD.

نسبة مساحة ملعب لكرة القدم إلى حجم قطرة مطر[1]. ويمكن لهذه المساحة الكبيرة أن تؤدي غالباً إلى خصائص جديدة محسَّنة يمكن استغلالها تقانياً.

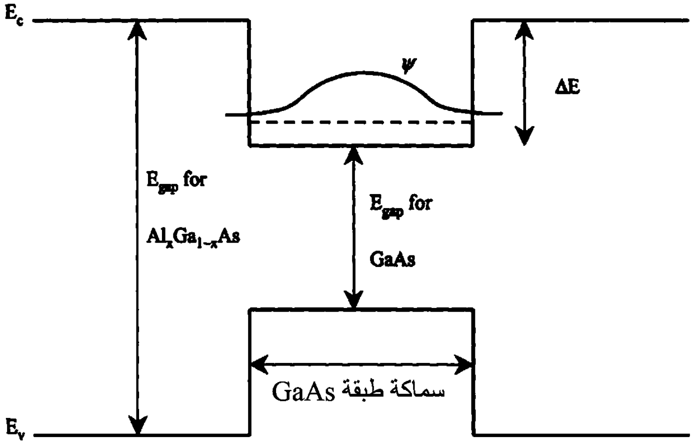


الشكل 1.8 تمثيل بياني لمواد مركبات نانوية مع مقياس الأطوال المميِّز لها: (أ) مركبات نانوية مزدوجة الطبقات ذات طول تكراري Λ. (ب) مركبات نانوية خيطية (أسلاك نانوية) تتألف من مصفوفة تحتضن قضباناً ذات أقطار *d* نانوية المقاس. (ج) مركبات جُسَيْمية نانوية تتكون من مصفوفة تحتضن جسيمات ذات أقطار *d* نانوية المقاس.

ويمكن تصنيف المركبات النانوية من حيث تطبيقاتها الهندسية على أنها مواد وظيفية (تبعاً لسلوكها الكهربائي والمغنطيسي والبصري) أو مواد إنشائية (تبعاً لخصائصها الميكانيكية). ومن أمثلة المركبات النانوية الوظيفية أنصاف الموصلات النانوية الطبقات (تسمى عموماً أنصاف الموصلات الفائقة الشبكة) التي تتألف من طبقات متناوبة من بلورات الـــ GaAs والـــ $GaAl_xAs_{1-x}$ الأحادية. فعندما تُقلَّص سماكة الطبقة إلى ما دون متوسط المسار الالكتروني الحر ضمن المادة الجَسِيمة الثلاثية الأبعاد، يمكن أن تتحقق خصائص إلكترونية وضوئية جديدة، وذلك بسبب مفاعيل الانحصار الكمومية. يُبيِّن الشكل 2.8 مخططاً بيانياً لنطاق الطاقة (في الفضاء الحقيقي) لشبكة الـــ $GaAl_xAs_{1-x}$/GaAs الفائقة. يمكن اعتبار الإلكترون في طبقة الـــ GaAs محتجزاً جزئياً في "بئر كمومية" ارتفاع حاجز الطاقة فيها ΔE يساوي الفرق بين طاقتي أسفل نطاق الناقلية E_c لمادتي الطبقتين. وعندما $\Delta E \rightarrow \infty$، تصبح جميع مستويات طاقة الإلكترون مُسْتَكمَمة، ويُعبَّر عنها بـــ[2]:

$$E_n = n^2 h^2 / 8m^* w^2 \qquad (1.8)$$

حيث n هو العدد الكمومي ويساوي 1، 2، 3،... ، و h هو ثابت بلانك، و m^* هي كتلة الإلكترون الفعالة، وw هو عرض البئر الكمومية (سماكة طبقة GaAs). وبتغيير عرض البئر، يمكن توليف طاقات الإلكترون لبعض التطبيقات الالكترونية والضوئية. [3-7]



الشكل 2.8 مخطط بياني لنطاق طاقة البئر الكمومية في الـ $GaAs/GaAl_xAs_{1-x}$. يمكن اعتبار الإلكترون (الممثل بتابعه الموجي Ψ) محتجزاً جزئياً في بئر كمومية ذات عرض يساوي سماكة طبقة الـ GaAs. ويساوي ارتفاع الحاجز ΔE الفرق بين طاقتي أسفل نطاق الناقلية E_c لمادتي الطبقتين. E_v هي طاقة أعلى نطاق التكافؤ، وE_{gap} هي طاقة نطاق الفجوة.

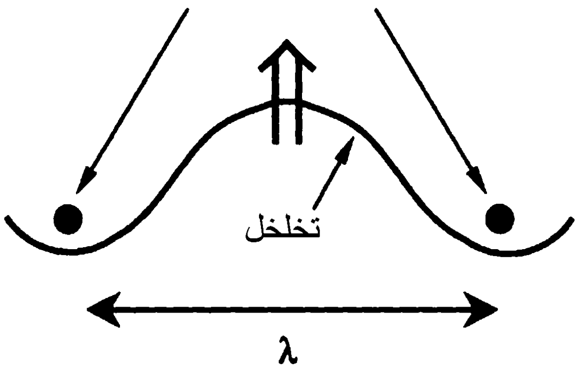
من أمثلة المركبات النانوية الإنشائية معدن طري يحتضن طورَ تقوية مكوَّن من جسيمات سيراميك نانوية صلبة. غالباً ما تتحدَّد مقاومة خضوع المادة (Yield strength) بالقوة اللازمة لتغلُّب الانفصامات المتحركة على العقبات التي تعترضها. فإذا كان متوسط المسافة بين الجسيمات في مركَّب نانوي (بافتراض أنه أصغر كثيراً من أقطار الجسيمات) أصغر مقياس أبعاد في البنية الميكروية، فإن مقاومة الخضوع تتحدَّد بالقوة اللازمة للانفصامات كي تتجاوز الجسيمات بالالتواء حولها. يُري الشكل 3.8 هذه السيرورة المعروفة باسم آليات التواء أوروان[8] (Orowan bowing mechanisms). وتُعطى القوة σ اللازمة للالتواء حول الجسيمات بالعبارة التقريبية التالية:

$$\sigma \approx Gb/\lambda \qquad (2.8)$$

حيث G هو عامل قص المادة المصفوفة و b هو شعاع برغرز (Burgers) الخاص بها، و λ هو متوسط المسافة بين الجسيمات. فإذا لم تصبح أقطار الجسيمات صغيرة جداً بحيث تمكِّن الانفصامات من النفاذ عبر تلك الجسيمات، فإن كثافة الجسيمات

هي التي تحدِّد قوة الالتواء. لذا، وباستخدام الجسيمات النانوية، من الممكن تحقيق تقوية ملحوظة بنسبة جسيمات حجمية صغيرة [9, 10].

سوف نستعرض في هذا الفصل مواد مركبة نانوية صنعية، مع التركيز على التقدم الذي تحقق خلال العقدين الماضيين، إضافة إلى أمثلة على المواد المعدنية والبوليمرية والسيراميكية ومواد أنصاف الموصلات والمواد الهجينة. وسوف نناقش طرائق التركيب والمعالجة الرئيسية لكل نوع رئيسي من المركبات النانوية (الطبقية والخيطية والجُسَيْمية)، إضافة إلى تطبيقاتها التقانية الهامة.



الشكل 3.8 تتصرف الجسيمات المترسبة ذات التباعد λ بوصفها حواجز تعترض حركة الانفصام.

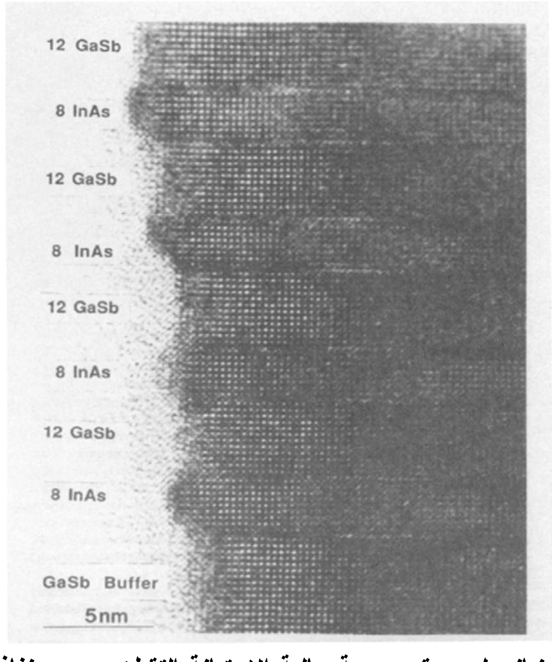
2.8 المركبات النانوية الطبقية Nanolayered Composites

يعود إنتاج المواد ذات الطبقات المتعددة الرقيقة المفيدة تقانياً إلى أيام تطريق السيوف الدمشقية[11] واليابانية[12] التي تتألف من طبقات حديد مطاوع وفولاذ مقسًّى مطوية وملفوفة على نحو متكرر. أما المقدرة على تصنيع مواد متعددة الطبقات ذات جودة عالية، فقد تحقَّقت مع ظهور طرائق متقدمة في ترسيب الأغشية الرقيقة (Thin films). تمكِّن هذه الطرائق من إنتاج مواد مضبوطة تماماً من حيث المكونات وسماكة الطبقات. وخلافاً لمعظم المركبات الصفيحية الجَسِيمة، يمكن تقليص سماكة الطبقة الواحدة حتى الأبعاد الذرية، ومن ثمَّ الوصول إلى هندسة بنيوية ميكروية أمثلية.

بالعودة إلى الشكل 1.8-أ، فإن الخاصية المميِّزة لمقياس الأبعاد البنيوية الميكروية، في المواد النانوية الطبقية المكوَّنة من طبقات ثنائية الطور متناوبة دورياً، هي طول الطبقة المزدوجة التكراري Λ (أو دور الطبقة المزدوجة)، أي ما يعادل مجموع سماكتي طبقتين متجاورتين. وتُعرَف المواد الصنعية المتعددة الطبقات والمكونة من

طبقات من أطوار مختلفة بالمواد المتغايرة البنى (Heterostructures)، سواء أكانت تتألف من طبقات قليلة أو كثيرة. وتسمى المواد المتعددة الطبقات، المكونة من كثير من طبقات البلورات الأحادية ذات البنية البلورية نفسها، التي تتصف بالتوافق الشبكي الأمثلي عند السطوح (أي عند ملتقيات الأطوار)، بالشبكات الفائقة (Superlattices). وأحد أنواع هذه المواد الهامة هو الشبكة الفائقة نصف الناقلة، ومن أمثلتها الشبكة $GaAs/GaAl_xAs_{1-x}$ المذكورة في المقدمة. يبين الشكل 4.8 مقطعاً عرضانياً لصورة عالية الاستبانة التُقطت بمجهر النفاذ الإلكتروني (Transmission electron microscope) للشبكة الفائقة InAs-GaSb (100) التي نُمِّيَت باستعمال التنمية البلورية الطبقية epitaxy بواسطة الحزمة الجزيئية[13].

وغالباً ما يُستغنى عن شرط كون طبقات المركبات النانوية الطبقية المعدنية مؤلَّفة من بلورات أحادية، ولذا تُعتبر المواد المتعددة الطبقات ذات الحبيبات الكبيرة الشديدة الانتظام شبكة فائقة. يُضاف إلى ذلك أن المواد المعدنية المتعددة الطبقات المكونة من طبقات ذات بنى بلورية مختلفة، وذات علاقة الاصطفاف المعرَّفة تماماً عند ملقيات الجسيمات، تسمى أيضاً شبكة فائقة.



الشكل 4.8 مقطع عرضاني لصورة مجهرية عالية الاستبانة التقطت بمجهر نفاذ إلكتروني لشبكة فائقة InAs-GaSb (100) . (مقتبسة بعد موافقة M. Twigg)

1.2.8 التجميع والمعالجة Synthesis and processing

من أكثر الطرائق شيوعاً لإنتاج المواد النانوية الطبقية غير العضوية طرائق توضيع الأغشية الرقيقة المعهودة التي جرى تعديلها لتوضيع طبقات متناوبة من مادتين مختلفتين أو أكثر[13]. ونظراً إلى استعمال هذه الأساليب على نطاق واسع في صنع أنواع أخرى من المركبات النانوية والمواد النانوية الطبقية، فإن من المفيد مناقشتها ببعض التفصيل. لقد استُعملت طرائق توضيع الأبخرة فيزيائياً (Physical Vapor Deposition (PVD))، ومنها التبخير والرشرشة، على نطاق واسع في إنتاج طبقات من أغشية رقيقة صنعية نصف ناقلة ومعدنية وسيراميكية[13–15]. تتضمن هذه الطرائق عادة التوضيع ضمن حجرة مخلاّة من الهواء من مصادر تُفتَح وتُغلق بالتناوب بغية إنتاج الغشاء المتعدد الطبقات. أما الرشرشة فيتضمن تصادم أيونات غاز خامل كالأرجون مع سطح المادة المرغوب في توضيعها، وهذا ما يؤدي إلى اقتلاع ذراتها التي يجري تجميعها على ركيزة لتكوين الغشاء الرقيق. وفي حالة السيراميك المتعدد الطبقات الأكسيدية أو النتريدية، من الممكن إجراء الرشرشة المباشر من المادة السيراميكية (باستعمال حزمة جسيمات محيَّدة الشحنة الكهربائية أو الرشرشة بالترددات الراديوية[14]). ومن الممكن أيضاً إدخال الأكسجين أو النتروجين إلى الحجرة وإجراء الرشرشة تفاعلياً باستعمال مواد معدنية. ويكون الرشرشة مفيداً حين إنتاج أغشية تتألف من طبقات معدنية وسيراميكية متناوبة من قبيل الـ $Al\text{-}Al_2O_3$. ويمكن تحقيق ذلك إما بالرشرشة المتناوب لطبقات من مادتين مختلفين، أو برشرشة مادة معدنية واحدة (Al) وذلك بفتح وإغلاق صمام ينفث الأكسجين لرشرشة طبقة السيراميك تفاعلياً[14]. وقد استُعمل الرشرشة أيضاً لإنتاج مواد نانوية طبقية معدنية وسيراميكية لابلورية.

أما في حالة أغشية أنصاف الموصلات التي من قبيل الشبكة الفائقة $GaAs/GaAl_xAs_{1-x}$ المذكورة في المقدمة، فقد تطلَّب صنع مواد أحادية البلورة عالية الجودة لمعظم التطبيقات استعمال تنمية البلورات الطبقية بالحزمة الجزيئية[16،17] (Molecular beam epithaxy-MBE). تُعتبر منظومة التنمية البلورية الطبقية منظومة تبخير يحصل التوضيع فيها ضمن ظروف تخلية شديدة، وتُستعمل فيها مجموعة متنوعة من طرائق القياس المحلي، منها الانعكاس بحيود الإلكترون العالي الطاقة (Reflection of high energy electron diffraction) ومطيافية أوجر الإلكترونية Auger electron spectroscopy المتاحتين لمراقبة توضيع الغشاء. وفي حالة استعمال تنمية البلورات الطبقية بالحزمة

الجزيئية لصنع الشبكة الفائقة $GaAs/GaAl_xAs_{1-x}$، تتوضَّع العناصر المكوِّنة للشبكة (Ga ، Al، As) بالتبخر أو التسامي من خلايا تسريب. وحين توضيع مواد ذات درجة حرارة انصهار عالية كالسليكون، تُستعمل حزمة إلكترونية لتبخير المادة.

ويتضمن التوضيع بالليزر النبضي[18] (Pulsed laser deposition (PLD)) استعمال نبضة ليزر قصيرة لتبخير المادة الهدف وتوضيعها على ركيزة داخل حجرة مخلاّة. من سمات الــ PLD الهامة أنه يمكِّن من توضيع مادة متعددة المكونات من مادة لها نفس التركيب، ولذا أصبحت وسيلة شائعة لإنتاج منظومات سيراميكية من قبيل الموصلات الفائقة ذات درجة الحرارة العالية والمواد الفرِّيتية الكهربائية. وقد استُعملت مصادر متعددة المواد لتوضيع أغشية متعددة الطبقات.

بالإضافة إلى طرائق توضيع الأبخرة فيزيائياً، استُعملت طرائق كيميائية في تصنيع المواد النانوية الطبقية. ومن تلك الطرائق توضيع الأبخرة كيميائياً (Chemical vapor deposition (CVD))، وهي طريقة شائعة في إنتاج منظومات معدنية وسيراميكية ونصف ناقلة متنوعة[6, 13]. في أثناء توضيع الأبخرة كيميائياً، يمكن استعمال تفاعلات مختلفة من قبيل التفكيك الحراري Pyrolysis، والإرجاع Reduction ، والأكسدة Oxidation. وتُعدُّ طريقة توضيع الأبخرة المعدنية العضوية كيميائياً (Metallo-Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)) على درجة من الأهمية لإنتاج شبكات فائقة من أنصاف الموصلات. وهي تتضمن تفاعل ألكيلات معادن مع هيدريد لامعدني لتشكيل طبقة المادة نصف الناقلة. فمثلاً، يمكن استعمال التفاعلات التالية لصنع شبكة فائقة من قبيل الــ $GaAs/GaAl_xAs_{1-x}$:

$$Ga(CH_3)_3(g) + AsH_3(g) \rightarrow GaAs(s) + CH_4(g) \quad (3.8)$$

$$xAl(CH_3)_3(g) + (1-x)Ga(CH_3)_3(g) + AsH_3 \rightarrow Al_xGa_{1-x}As(s) + 3CH_4(g) \quad (4.8)$$

ويمكِّن الضبط الدقيق لدرجة الحرارة وضغوط الغازات والمكونات الغازية من إنتاج شبكات فائقة ذات جودة عالية.

ويُعتبر التوضيع الكهركيميائي طريقة رخيصة نسبياً، وقد مكَّن من إنتاج مواد متعددة الطبقات متنوعة معدنية سيراميكية ونصف ناقلة[20,19]. تتضمن هذه السيرورة توضيعاً متناوباً بين قطبي طلاء كهربائي باستعمال كهرليت واحد. إلا أن ذلك يحد من

عدد أنواع المنظومات المتعددة الطبقات التي يمكن تصنيعها، لأن الكيمياء الكهربائية لمادتي الطبقتين قد لا تكون متوافقة مع استعمال كهرليت واحد. لذا يُستعمل في حالة هذه المنظومات التوضيع المتناوب من كهرليتين مختلفين. ويتصف التوضيع الكهربائي بمزايا أخرى إضافة إلى انخفاض التكلفة، منها المقدرة على تغشية ركائز غير مستوية، وطلي مناطق واسعة، وتوضيع مركب نانوي بسماكة إجمالية أكبر كثيراً مما يمكن تحقيقه بطرائق التوضيع الأخرى في الخلاء.

وطُبِّقت طرائق لانجيور- بلودجيت Languir-Blodgett[22,21] وطرائق التجميع الذاتي[23] لإنتاج أغشية عضوية تتكون من طبقات أحادية الجزيئات (Monomolecular) على مدى سنين عديدة. لكن هشاشة أغشية لانجيور- بلودجيت، وعدم المقدرة على إنتاج أغشية مجمَّعة ذاتياً عالية الجودة بسماكة إجمالية أكبر من نحو 100 nm حدَّت من فائدتها التقانية. إلا أنه جرى إنتاج مركبات بوليمرية متعددة الطبقات ببثق طبقات بلاستيك حراري متناوبة[25,24]. ويمكن بهذه الطريقة صنع مواد مكونة من آلاف الطبقات التي يمكن لسماكة كل منها أن تكون صغيرة من رتبة نحو عشرات النانومترات. يُضاف إلى ذلك أنه قد أُنتِجت أغشية بوليمرية ناقلة متعددة الطبقات بالتوضيع الكهربائي[19].

2.2.8. المواد الوظيفية Functional materials

وفقاً لما ناقشناه سابقاً، تُبدي أنصاف الموصلات المتغايرة البنى عموماً، والشبكات الفائقة بصفة خاصة، مجموعة متنوعة من الخصائص الإلكترونية الميكروية والضوئية اللافتة التي يمكن التحكُّم فيها بفضل مفاعيل الانحصار الكمومي، وتمثِّل تلك المنظومات أهم التطبيقات التقانية للمواد النانوية الطبقية. لكن ليس من الممكن مناقشة تفاصيل تلك التطبيقات على نحو ملائم هنا، وعلى القارئ المهتم أن يعود إلى المراجع المتخصصة بها[7–3].

وكانت الخواص المغنطيسية للشبكات المعدنية الفائقة أكثر الخواص تحرِّياً[14,26,27]. يمكن لمجموعة متنوعة من الظواهر اللافتة أن تحدُث استناداً إلى الترابط المغنطيسي بين الطبقات الحديدية المغنطيسية في الأغشية التي تكون فيها الطبقات المتناوبة مغنطيسية أو مغنطيسية وغير مغنطيسية. وإحدى أكثر الظواهر إثارة للاهتمام التي تظهر في النوع الأخير من الشبكات الفائقة هي المفعول المغنطيسي الكهربائي المعروف بالمقاومة

المغنطيسية العملاقة[28] (Giant Magnetic Resistance (GMR)). والمقصود بالمقاومة المغنطيسية العملاقة التغيُّر الكبير الذي يحصل في مقاومة المادة الكهربائية في منظومات معينة من قبيل الـــ Co/Cu حين تطبيق حقل مغنطيسي خارجي H عليها. ويتجلى هذا المفعول في الشبكات الفائقة في أن الطبقات المغنطيسية تتصف باصطفاف غير متواز (Antiparallel) (متواز ومتعاكس) عندما يكون $H = 0$، وعندما يُطبَّق عليها حقل مغنطيسي قوي بقدر كاف، تصطف العزوم المغنطيسية فيها اصطفافاً متوازياً، مؤدية إلى تقليص كبير في المقاومة الكهربائية. تنطوي هذه الظاهرة على العديد من التطبيقات التقانية الممكنة، وهي مستعملة حالياً في مساوِق أقراص الحواسيب الصلبة لخزن البيانات.

ونظراً إلى التغيُّرات الدورية في كثافة الإلكترونات في المادة المتعددة الطبقات، يُمكن استعمالها عاكسات براغ (Bragg reflectors)، وعلى وجه الخصوص، عناصرَ بصرية للأشعة السينية29. فبضبط الدور التكراري للطبقة المزدوجة، يمكن توليف طول موجة الإشعاع المنعكس بدقة. أما المواد المثلى للطبقات المتناوبة فيجب أن تتصف بفوارق كثافة إلكترونات كبيرة، ومن أمثلة تلك المواد المنظومة Mo/Si التي غدت شائعة لهذا التطبيق.

واستُعملت المواد المتعددة الطبقات غير المعدنية أيضا كعاكسات براغ. فعلى سبيل المثال، استُعملت البنى الطبقية المتغايرة GaAs/ AlAs ذات الانعكاسية العالية مرايا في طبقات الحالة الصلبة6. وأُنتِجت طبقات بوليمرية متعددة ذات معاملات انكسار مختلفة وتعكس الأشعة فوق البنفسجية أو الأشعة تحت الحمراء القريبة، وتتصف بمفاعيل ضوئية متعددة الألوان المتغيرة[24,25].

3.2.8 المواد الإنشائية Structural material

تتصف المركبات النانوية الطبقية بسلوك ميكانيكي جيد يجعلها مفيدة في تطبيقات الطلاء الواقي[12,29,30]. فقد لوحظت زيادة كبيرة في قساوة كل من المواد المتعددة الطبقات السيراميكية والمعدنية عندما يُقلَّص الطول التكراري للطبقة المزدوجة إلى أقل من نحو 100 nm. ويمكن فهم ذلك بطريقة عامة على أنه ناجم عن مفاعيل منع الانفصام فيما بين سطوح الجسيمات. فالفوارق الكبيرة بين معاملات مرونة الطبقات تؤدي إلى نشوء قوى

معاكسة للانفصام يمكن أن تعمل عائقاً في وجه تكوينه وحركته. يُضاف إلى ذلك أنه إذا كانت مواد الطبقات ذات فواصل شبكية مختلفة، ولَّد التوافق الشبكي عند الملتقيات حقل قوة يمكن أن يمنع حركة الانفصام. وعندما تكون الطبقات ذات بنى بلورية مختلفة (سواء أكان ثمة توافق فيما بين الملتقيات الشبكية أم لا) ، فقد لا تمتلك المادتان منظومتي انزلاق متوافقتين تسمحان بانتقال الانفصامات عبر الملتقيات.

وبالإضافة إلى ازدياد القساوة، ازدادت مقاومة الأغشية المعدنية المتعددة الطبقات للاهتراء والكسر[12]. وفي الآونة الأخيرة، لوحظ أن طبقات الـ Cu/Ni المتعددة الموضَّعة كهربائياً على قضبان من النحاس أدت إلى زيادة كبيرة في عمر التعب[31,32] fatigue time. وأبدت المواد البوليمرية المتعددة الطبقات المبثوقة والمؤلفة من مواد متناوبة طرية وأخرى قابلة للكسر زيادة في مقاومة الكسر، وهذا ما جعلها مغرية لتكون مواد تعبئة وتغليف شديدة التحمُّل [24,25].

3.8 مركبات الخيوط والأسلاك النانوية

Nanofilamentary and nanowire composites

سوف نناقش الآن نوعين من المركبات النانوية المكوَّنة من مصفوفة تحتضن طوراً ثانياً من خيوط مصطفة. لقد سُمِّي الأول بالمركب الخيطي النانوي Nanofilamentary، وهو يُستعمل عادة في طرائق معالجة ميكانيكية لإنتاج مواد ذات متانة ميكانيكية جيدة إلى جانب خواص أخرى. أما النوع الثاني فغالباً ما يُوصف بأنه مصفوفة أسلاك نانوية موضَّعة كهربائياً ضمن مصفوفة مطاوعة Compliant matrix. وليس الاهتمام بهذه المواد ناجماً عن سلوكها الميكانيكي، وإنما عن الخصائص الوظيفية للأسلاك النانوية.

1.3.8 المركبات النانوية الخيطية Nanofilamentary composites

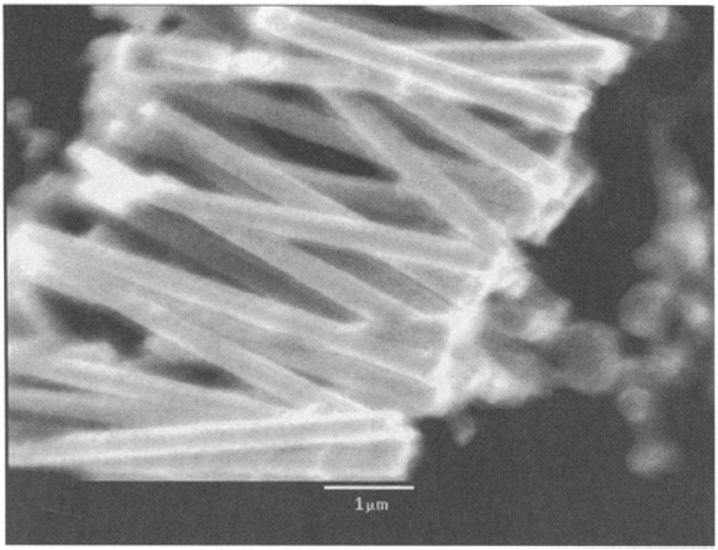
يمكن اعتبار المركبات النانوية الخيطية أسلاكاً مكونة من مصفوفة معدنية تتضمن طوراً ثانياً من الخيوط المعدنية المصطفة[33-36]. وهي تُنتَج انطلاقاً من سبيكة ثنائية الطور جرى إنتاجها بطرائق التصنيع المعدنية الشائعة التي من قبيل السكب أو معالجة المسحوق. وبصفة عامة، يتألف الطوران من عنصرين معدنيين يتصفان بقليل، أو بلا

شيء من قابلية انحلال الجسم الصلب. وأكثر المنظومات التي جرى استقصاؤها هي الـــ Cu/Nb التي تساوي فيها النسبة المئوية الحجمية للـــ Nb عادة نحو بضع عشرات في المئة. وبغية إنتاج المركب النانوي ، تُخضَع السبيكة ذات الطورين إلى إعادة تشكيل جذرية تتضمن، على سبيل المثال، سحباً وتطريقاً لتكوين بنية ميكروية خيطية تتقلَّص فيها أقطار أسلاك الـــ Nb، في حالة الـــ Cu/Nb، إلى عشرات النانومترات. ومع أن الخيوط المنتَجة بهذه الطريقة ليست طويلة جداً عموماً، إلا أن نِسَبها الباعية كبيرة، وهي من رتبة 10^3 حتى 10^6 عادة. ونظراً إلى أن هذه العملية يمكن أن تعطي أسلاكاً ذات أقطار صغيرة جداً، فقد أصبح من الشائع ضم عدة أسلاك معاً لإجراء مزيد من التطريق والسحب[35,36].

وغالباً ما تتصف المركبات الخيطية النانوية بمقاومة شد كبيرة (مقتربة من الحد النظري)، فضلاً عن الناقلية الكهربائية العالية. وتبقى هذه الخصائص منحفظة حتى درجات حرارة منخفضة للغاية، وفي حالة الـــ Cu/Nb ، يصبح النيوبيوم حينئذ فائق الناقلية. وبسبب هذه الخاصية، تُستعمل هذه المركبات النانوية ملفات في المغانط النبضية ذات الحقل القوي[37].

2.3.8 مركبات الأسلاك النانوية Nanowire composites

خلافاً للمركبات النانوية الخيطية التي ناقشناها آنفاً، تتصف الأسلاك النانوية بأنها مواد وظيفية ذات سلوك يقترن عادة بمفاعيل الانحصار الكمومي. وقد طُوِّرت طرائق متنوعة جديدة لإنتاج صفيفات الأسلاك النانوية[39]. وفيما يخص إنتاج المركبات التي تتألف من مصفوفة وأسلاك نانوية مصطفة ضمنها، فقد أصبح التوضيع الكهربائي طريقة صنع في غاية الأهمية[19,40,41]. يُستعمل في هذه الطريقة غشاء ذو مسامات نانوية من قبيل متعدد الكربونات (Polycarbonate). ويجري تكوين المسامات بتعريض الغشاء إلى نظير مشع يولِّد فيه حُفَراً نووية تُثقب بعدئذ. وبهذه الطريقة، من الممكن تكوين مسامات ذات نسب باعية كبيرة حيث لا تزيد أقطارها على عشرات النانومترات. وقبل التوضيع الكهربائي، يجري توضيع طبقة رقيقة من ناقل كهربائي من قبيل الذهب بالرشرشة، على سبيل المثال، على أحد وجهي الغشاء. وتُستعمل هذه الطبقة الناقلة قطباً في خلية كهركيميائية. وفي أثناء الطلاء الكهربائي، تُملأ المسامات بالمادة الموضَّعة لتكوِّن صفيفة أسلاك نانوية داخل الغشاء. يبين الشكل 5.8 صورة لأسلاك FeCo نانوية التُقطت بمجهر المسح الإلكتروني (Scanning Electron Microscope) بعد إنتاجها بهذه الطريقة وإذابة الغشاء[41].



الشكل 5.8 صورة أسلاك نانوية FeCo موضَّعة كهربائياً بواسطة مجهر المسح الإلكتروني (انحلَّت المصفوفة المتعددة الكربونات التي احتضنت الأسلاك كلياً).

باتباع هذه الطريقة، يمكن إنتاج مركبات أسلاك نانوية من صفيفات من المعادن والخلائط والبوليمرات الناقلة وأنصاف الموصلات[18]. ومن أمثلة التطبيقات الممكنة لهذه المنظومات مناطق إصدار الإلكترونات في الشاشات المسطحة ووسائط تخزين البيانات المغناطيسية.

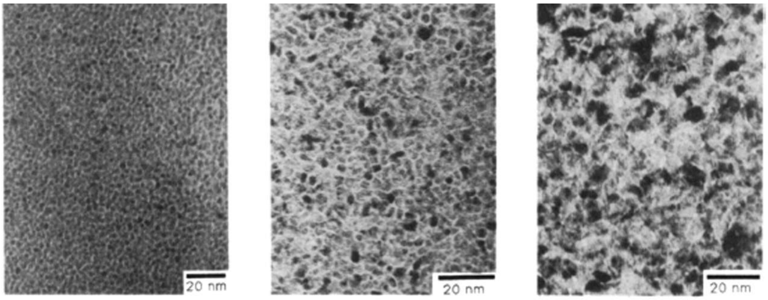
4.8 الجسيمات النانوية المركبة Nanoparticulate composites

يعود صنع ودراسة الجسيمات النانوية Nanoparticulate الصنعية على شكل حبيبات معدنية إلى ستينيات القرن العشرين[42,43]. تتكون هذه المواد من جسيمات معدنية ذات مقاسات نانوية مضمَّنة في مصفوفة معدنية أو سيراميكية أو نصف موصلة غير قابلة للامتزاج. ومنذئذ، حصل انفجار في عدد وأنواع المنظومات التي جرى تطويرها واستقصاؤها، والتي تنطوي على تنوع كبير من طرائق المعالجة.

1.4.8 التحضير والمعالجة Synthesis and processing

على غرار مواد المركَّبات النانوية الأخرى، استُعملت طرائق معالجة الأغشية الرقيقة كثيراً في إنتاج مركبات الجسيمات النانوية. وأُنتِجت معادن حُبَيْبية عموماً

بالتوضيع المتزامن لغشاء رقيق من طورين لامتمازجين بالتبخير أو الرشرشة، على سبيل المثال. يبيِّن الشكل 6.8 صوراً التُقطت بواسطة مجهر النفاذ الإلكتروني ذي المنطقة المضيئة (Bright field transmission electron micrographs) (كلما كانت كثافة المادة أقل كانت صورتها أكثر نصوعاً) لأغشية المعدن Ni/SiO_2 الحُبَيْبية[30]. في هذه الأغشية، يكون طور السيراميك غير متبلور، أما المعدن فيكون على هيئة جسيمات نانوية أحادية البلورة وذات شكل كروي تقريباً. وتحصل في الطور المعدني في هذه الأغشية عتبة تخلُّل عندما تصبح نسبته المئوية الحجمية بين 50 و 60 في المئة. وعند نسب أعلى، يصبح المعدن شبكة مترابطة، أما عند نسب أقل، فيكون على شكل جسيمات منفصلة. ولهذا التخلُّل تأثير كبير في خصائص المادة التي سوف نناقشها في المقطع التالي.



Ni_{35}-$(Al_2O_3)_{65}$ Ni_{60}-$(Al_2O_3)_{40}$ Ni_{90}-$(Al_2O_3)_{10}$

الشكل 6.8 صور مجهر النفاذ الإلكتروني ذي المنطقة المضيئة لأغشية Ni/SiO_2 معدنية حُبَيْبية (من المرجع 29 بعد موافقة Elsevier Science B.V).

استُعمل التوضيع الكهربائي لتوضيع مركب نانوي على شكل مصفوفة مكوَّنة من غشاء رقيق يحتضن جسيمات تقوية من طور ثان[9,18,29,40]. يحتوي الكهرليت في هذه الطريقة على جسيمات نانوية متجانسة التعليق. ويحصل الطلاء الكهربائي على قطب له شكل قرص دوّار يولِّد طبقة حدودية هيدروديناميه تتحكَّم في عمليات نقل محدود للكتلة. وقد جرت نمذجة معدلات التوضيع المشترك للجسيمات، واستُعملت نتائجها بنجاح لتوصيف توضيع أغشية[44] الـــAl_2O_3. فبتغيير تركيز الجسيمات في الكهرليت، يمكن التحكم بدقة في تيار التوضيع ومعدل دوران القطب ونسبة الجسيمات الحجمية.

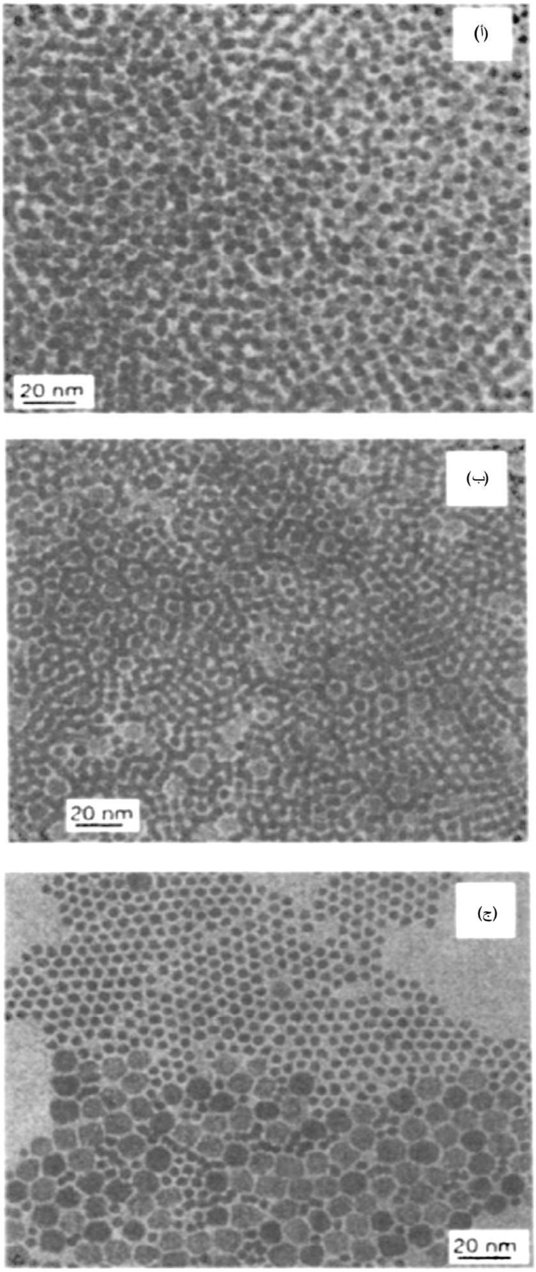
وفي الآونة الأخيرة، طُوِّرت طرائق معالجة جديدة لإنتاج مركبات جسيمات نانوية قائمة على المعادن. وتتضمن إحدى الطرائق إزالة تزجُّج زجاج معدني جزئياً[45]. ويمكن تحقيق ذلك إما بالتطرية الحرارية للمادة الزجاجية الأولية أو بالتبريد السريع

المباشر من الحالة السائلة. فيكون الناتج مواد مكوَّنة من بلورات معدنية نانوية ضمن مصفوفة معدنية غير متبلورة. وتتضمن طريقة أخرى تجميعاً ذاتياً لجسيمات نانوية المقاس[46] استُعمل في إنتاج منظومات $FePt /Fe_3O_4$ نانوية ثلاثية الأبعاد. تُمزج جسيمات هكسان الـــ FePt و Fe_3O_4 النانوية بالخض بالأمواج فوق الصوتية، ثم يُحرَّض التجميع الذاتي بتبخير الهكسان أو بإضافة الإيثانول[46]. يبين الشكل 7.8 صوراً مجهرية لتلك المنظومات التُقطت بمجهر النفاذ الإلكتروني.

وقد طُوِّرت طرائق معالجة متنوعة لصنع مركبات نانوية سيراميكية من قبيل الـــ Al_2O_3/SiC استُعملت فيها جسيمات الكربيد لتقوية الألومينا في تطبيقات المواد الإنشائية[47]. وتتطلب إحدى الطرائق الشائعة معالجة مسحوق لجعل مزيج من مسحوقي طورين شديدي النعومة متجانساً بالطحن بالكرات ضمن وسط عضوي أو مائي. وبعد تجفيف العجينة، يتصلَّد المركب النانوي، وقد أُجري ذلك بالضغط الحار. ونظراً إلى بعض الصعوبات التي تنجم عن مشاكل تكتُّل الجسيمات وتشتتها، جرى تطوير طرائق بديلة. وتتضمَّن إحداها التفكيك الحراري لمادة بوليمر أولية تحتوي على السليكون[48]. يُطلى الكربوسيلان المتعدد (Polycarbosilane) على مسحوق ألومينا معدَّل السطح ويُفكَّك حرارياً لتكوين جسيمات SiC نانوية. ثم تُضغط هذه المساحيق ضغطاً حاراً لتعطي مركباً تام التكثُّف. واستُقصيت أيضاً طريقة تحويل المحلول إلى هلام Sol gel. فقد استُعملت مواد هلام البويهميت (Boehmite) مصدراً للألومينا التي طُليَت على جسيمات SiC[49,50]، أو مُزِجت مع السيلاستيرين المتعدد القائم على كربونات السليكون[51] SiC. وبعد التجفيف والشيِّ، صُلِّد المسحوق بالضغط الحار.

ولاقت المركبات النانوية القائمة على البوليمرات قدراً كبيراً من الاهتمام في تطبيقات المواد الإنشائية[52] والوظيفية[53,54] في الآونة الأخيرة. ومن الناحية التجارية، كانت المركبات النانوية الإنشائية المنتجة باستعمال معدنيات صلصالية طبقية، من قبيل المونتموريلونيت (Montmorilonite) والهيكتوريت (Hectorite)، أكثر تلك المواد أهمية[55]. وجرى تحضير مواد صلصالية طبقية (من سليكات الألمنيوم) بمزج الصلصال الطبقي مع مونومر، وتلت ذلك عملية بلمرة بمزج صُهارة الصلصال الطبقي مع البوليمر، أو بمزجها مع بوليمر متذاوب معها، ثم أُزيلت المذيبات. والنوع الآخر من المركبات النانوية ذات الأهمية التجارية هي البلاستيك الحراري المقوَّى بأنابيب كربون نانوية جرى تشكيلها

بالبثق والحقن. إن معامل المرونة ومقاومة الشد العاليين لأنابيب الكربون النانوية جعلا منها مواد حشو مغرية جداً لتقوية بوليمرات المركبات النانوية.



الشكل 7.8 صور مجهر نفاذ إلكتروني لمنظومات جُسَيْمية نانوية ثنائية.

(أ) منظومة Fe_3O_4 (4 nm)-$Fe_{58}Pt_{42}$ (4 nm).

(ب) منظومة Fe_3O_4 (8 nm)-$Fe_{58}Pt_{42}$ (4 nm).

(ت) منظومة Fe_3O_4 (12 nm)-$Fe_{58}Pt_{42}$ (4 nm). (من المرجع 46 بعد موافقة الناشر ماكميلان).

2.4.8 الخصائص الكهربائية والمغناطيسية

Electrical and magnetic properties

اتصفت أغشية الحُبيْبات المعدنية بمجموعة متنوعة من الخصائص الإلكترونية والمغنطيسية اللافتة[56]. ووفقاً لما ذكرناه سابقاً، يحصل الانتقال إلى الحالة التخلُّلية عندما تكون نسبة المعدن الحجمية ما بين 50 و 60%. وعندما يكون غشاء المعدن والسيراميك في حالة ما فوق عتبة التخلُّل (يأخذ المعدن حينئذ شكل شبكة مترابطة)، يصبح المركب النانوي موصلاً كهربائياً. أما عندما يكون تحت عتبة التخلُّل (يأخذ المعدن شكل حبيبات أحادية البلورة) فيُصبح عازلاً كهربائياً. أي إن تغيُّراً في الموصلية بمقدار عدة مراتِب كِبَر يقترن بالانتقال إلى الحالة التخلُّلية.

وإذا كان المعدن قابلاً للمغنطة، فإن المركب النانوي سوف يسلك سلوك معظم المواد القابلة للمغنطة عندما تكون نسبته الحجمية فوق عتبة التخلُّل. وعندما تكون نسبته الحجمية دون عتبة التخلُّل، وتكون مقاسات الحُبيْبات المعدنية أصغر من مقاس منطقة التوازن equilibrium domain size، يمكن لمجموعة جسيمات منطقة معينة أن تؤدي إلى ظهور سلوك مغنطيسي جديد. وإحدى تلك الظواهر هي المقاومة المغناطيسية العملاقة المماثلة لتلك التي رأيناها في الشبكات المغنطيسية الفائقة، التي تتجلى في انخفاض كبير في المقاومة الكهربائية حين تطبيق حقل مغنطيسي خارجي على المادة. وقد أظهر هذا الاكتشاف أن المقاومة المغنطيسية العملاقة لا تقترن بالبنية الطبقية فحسب، وفقاً لما كان يُعتقد، بل يمكن تحريضها في المواد ذات البنى الجُسَيْمية النانوية أيضاً.

3.4.8 المواد الإنشائية Structural materials

وفقاً لما نوقش في المقدمة، يمكن لجسيمات تقوية من طور ثانٍ مضمَّن في مركب نانوي جسيمي أن يؤدي إلى تحسينات هامة في خصائصه الميكانيكية، وذلك

باستعمال نسبة حجمية صغيرة نسبياً من الطور الثاني. وقد شوهدت هذه التحسينات، على سبيل المثال، في أغشية الـــ Ni/Al_2O_3 [9,10] الموضَّعة كهربائياً وأغشية الـــ Si_3N_4/TiN [57] الموضَّعة بتقانة توضيع الأبخرة كيميائياً. وجعلت تلك التحسينات هذه المواد مغرية لتكون طلاءات واقية. وأبدت مركبات نانوية سيراميكية، من قبيل الـــ Al_2O_3/SiC، إمكان تحقيق تحسينات في تطبيقات مقاومة الاهتراء والزحف[47]. وتُستعمل المركبات النانوية البوليمرية، القائمة على الصلصال الطبقي المقوَّى بأنابيب الكربون النانوية، عملياً في صنع قطع السيارات كأغطية سلسلة التزامن في محرك الاحتراق الداخلي وعلب المرايا[55].

5.8 الخلاصة Summary

جرى تحضير مجموعة واسعة من المركبات النانوية التي تُظهِر طيفاً من الخصائص الوظيفية والإنشائية اللافتة والمفيدة من الناحية التقانية. فقد طُوِّرت طرائق معالجة تمكِّن من التحكُّم الدقيق جداً في البنى المجهرية التي تمكِّن بدورها من التوليف الدقيق لتلك الخصائص. وقد جرى فعلاً إنتاج عدة مركبات نانوية، وهي تُستعمل حالياً في تطبيقات تجارية، وثمة أمل كبير في أن كثيراً من المنظومات التي هي أكثر فائدة من الناحية التقانية سوف تكون متاحة في المستقبل القريب.

المراجع References

1. R. A. Vaia and E. P. Giannelis, *MRS Bulletin:* vol. 26 (2001), p. 394.
2. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (New York: Wiley, 1996), chap. 6.
3. L. Esaki, in: L. L. Chang and B. C. Geissen, eds., *Synthetic Modulated Structures* (Orlando: Academic, 1985), chap. 1.
4. G. Bums, *Solid State Physics* (San Diego: Academic, 1985) chap. 18.
5. D. A. B. Miller, *Optics and Photonics News*: vol. 257 (February 1990).
6. K. N. Tu, J. W. Mayer, and L. C. Feldman, *Electronic Thin Film Science for Electrical Engineers and Materials Scientists* (New York: Macmillan, 1992), chap. 8.
7. H. T. Grahn, ed., *Semiconductor Superlattices: Growth and Electronic Properties* (London: World Scientific, 1995).

8. G. E. Dieter, *Mechanical Metallurgy* (Boston, MA: McGraw-Hill, 1986) p. 218.

9. R. R. Oberle, M. R. Scanlon, R. C. Cammarata, and P. C. Searson, *Applied Physics Letters*: vol. 66 (1995), p. 46.

10. I. Shao, P. M. Vereecken, C. L. Chien, P. C. Searson, and R. C. Cammarata, *Journal of Materials Research*: vol. 17 (2002), p. 1412 G. Slayter, *Scientific American*: vol. 206 (1962), p. 124.

11. M. Chikashige, *Alchemy and Other Chemical Achievements of the Ancient Orient*, Engl. trans. Sasaki (Tokyo: Rokakuho Uchide, 1934) p. 84.

12. R. C. Cammarata, in: A. S. Edelstein and R. C. Cammarata, eds., *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications* (Bristol: Institute of Physics, 1998) chap. 6.

13. A. L. Greer and R. E. Somekh, in: R. W. Cahn, P. Haasen, and E. J. Kramer, *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment-Volume 15* (Weinheim: VCH, 1991).

14. M. Ohring, *Materials Science of Thin Films* (Boston, MA: Academic, 2001).

15. J. Y. Tsao, *Materials Fundamentals of Molecular Beam Epitaxy* (Boston, MA: Academic, 1993).

16. R. F. C. Farrow, ed., *Molecular Beam Epitaxy: Applications to Key Materials* (London: Noyes, 1995).

17. D. B. Chrisey and G. K. Hubler, eds., *Pulsed Laser Deposition of Thin Films* (New York: Wiley-Interscience, 1994).

18. P. C. Searson and T. F. Moffat, *Critical Reviews in Surface Chemistry*: vol. 3 (1994), p. 171.

19. C. Ross, *Annual Review of Materials Science*: vol. 24 (1994), p. 159.

20. J. D. Swalen, D. L. Allara, J. D. Andrade, E. A. Chandross, S. Garoff, J. Israelachvili, T. J. McCarthy, R. Murray, R. F. Pease, J. F. Rabolt, K. J. Wynne, and H. Yu, *Langmuir*: vol. 3 (1987), p. 932.

21. G. G. Roberts, *Langmuir-Blodgett Films* (New York: Plenum, 1990).

22. N. Tillman, A. Ulmann, and T. L. Penner, *Langmuir*: vol. 5 (1989), p. 101.

23. W. J. Schrenk and T. Alfrey, in: D. R. Paul and S. Newman, eds., *Polymer Blends, Volume 2* (New York: Academic, 1978) p. 129.

24. E. Baer, A. Hiltner, and H. D. Keith, *Science*: vol. 235 (1987), p. 1015.

25. D. Altbir and M. Kiwi, in: J. L. Moran-Lopez and J. M. Sanchez, eds., *New Trends in Magnetism, Magnetic Materials, and Their Applications* (New York: Plenum, 1994).

26. E. E. Fullerton, in: D. A. Glocker and S. Ismat Shah, eds., *Handbook of Thin Film Process* (Bristol: Institute of Physics Publishing, 1997).

27. U Hartmann, ed., *Magnetic Multilayers and Giant Magnetoresistance: Fundamentals and Industrial Applications* (Berlin: Springer Verlag, 2000).

28. Ph. Houdy and P. Boher, *Journal de Physique III*: vol. 4 (1994), p. 1589.

29. R. C. Cammarata, *Thin Solid Films*: vol. 248 (1994), p. 82.

30. S. A. Barnett and M. Shinn, *Annual Review of Materials Science*: vol. 24 (1994), p. 481.

31. M. R. Stoudt, R. C. Cammarata, and R. E. Ricker, *Scripta Materialia*: vol. 43 (2000), p. 491.

32. M. R. Stoudt, R. E. Ricker, and R. C. Cammarata, *International Journal of Fatigue*: vol. 23 (2001), S215.

33. J. Bevk, J. P. Harbison, and J. L. Bell, *Journal of Applied Physics*: vol. 49 (1978), p. 6031.

34. J. Bevk, *Annual Review of Materials Science*: vol. 13 (1983), p. 319.

35. S. 1. Hong, *Scripta Materialia*: vol. 39 (1998), p. 1685.

36. S. 1. Hong and M. A. Hill, *Journal of Materials Science*: vol. 37 (2002), p. 137.

37. K. Han, V. J. Toplosky, R. Walsh, C. Swenson, B. Lesch, and V. I. Pantsymyi, in: *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*: vol. 12 (2002), p.1176.

38. S. M. Prokes and K. L. Wang, *MRS Bulletin*, vol. 24, no. 8 (1999), p. 13.

39. T. M. Whitney, J. S. Jiang, P. C. Searson, and C. L. Chien, *Science*, vol. 261 (1993), p. 1316.

40. P. C. Searson, R. C. Cammarata, and C. L. Chien, in: *Journal of Electronic Materials*: vol. 24 (1995), p. 955.

41. I. Shao, M. W. Chen, C. L. Chien, P. C. Searson, and R. C. Cammarata, to be published.

42. B. Abeles, P. Sheng, M. D. Coutts, and Y. Arie, *Advances in Physics*: vol. 24 (1975), p. 407.

43. B. Abeles, in: *Applied Solid State Science: Advances in Materials and Device Research*, vol. 6, R. Wolfe, ed. (New York Academic, 1976) p. 1.

44. I. Shao, P. M. Vereecken, R. C. Cammarata, and P. C. Searson, *Journal of the Electrochemical Society*: vol. 149, C610 (2002).

45. A. L. Greer, *Materials Science and Engineering*: A 304-306 (2001), p. 68.

46. H. Zeng, J. Li, J. P. Liu, Z. L. Whang, and S. Sun, *Nature*: vol. 420 (2002), p. 395.

47. M. Stemitzke, *Journal of the European Ceramic Society*: vol. 17 (1997), p. 1061.

48. C. E. Borsa and R. J. Brook, in: *Ceramic Transactions, Volume 51, Ceramic Processing and Science*, H. Hausner, G. L. Messing, and S-I. Hirano (Westerville, OH: American Ceramic Society, 1995) p. 653.

49. Y. Xu, A. Nakahira, and K. Niihara, Journal of the Ceramic Society of Japan: vol. 102 (1994), p. 312.

50. R. J. Conder, C. B. Ponton, and P. M. Marquis, *British Ceramic Proceedings*: vol. 51 (1993), p. 105.

51. R. S. Haaland, B. I. Lee, and S. Y. Park, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*: vol. 8 (1987), p. 879.

52. R. A. Vaia and R. Krishnamoorti, in: R. Krishamoorti and R. A. Vaia, eds., *Polymer Nanocomposites: Synthesis, Characterization, and Modeling* (New York: Oxford University Press, 2001), p. 1.

53. R. Gangopadhyay and A. De, *Chemical Materials*: vol. 12 (2000), p. 608.

54. E. Vasilu, C.-S. Wang, and R. A. Vaia, *Materials Research Society Symposium Proceedings*: vol. 703 (2002), p. 243.

55. J. Collister, in: R. Krishamoorti and R. A. Vaia, eds., *Polymer Nanocomposites: Synthesis, Characterization, and Modeling* (New York: Oxford University Press, 2001), p. 7.

56. K. M. Unruh and C. L. Chien, in: A. S. Edelstein and R. C. Cammarata, eds., *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications* (Bristol: Institute of Physics, 1998), chap. 14.

57. S. Veprek, S. Reiprich, and L. Shizhi, *Applied Physical Letter*: vol. 66 (1995), p. 2640.

III

المقياس النانوي
والإلكترونيات الجزيئية

Nanoscale and Molecular Electronics

الفصل التاسع

التقدم في الإلكترونيات الميكروية من ترانزستورات المقاسات الميكروية إلى ترانزستورات المقاسات النانوية

Advances in Microelectronics-From Microscale to Nanoscale Devices

جان فان دِر شبيغل(*)

قسم الهندسة الكهربائية والنظم، جامعة بنسلفانيا فيلادلفيا، بنسلفانيا.

1.9 مقدمة Introduction

تطوّرت تجهيزات الإلكترونيات الميكروية بسرعة من حيث التكلفة والحجم والأداء. وكان تحجيم أبعاد الترانزستورات القوة المحركة في صناعة أنصاف الموصلات[1]، وهذا ما مكَّن المصنعين من إنتاج أجيال متتالية من الدارات المتكاملة مطَّردة التناقص في أحجامها والتزايد في كثافة ترانزستوراتها. وقد أدت تلك التطورات إلى مقاسات ذات أبعاد نانومترية. تساوي مقاسات البوابة الحالية في الترانزستورات المستعملة في الدارات المتكاملة العالية السرعة نحو 50 nm، وسوف تتقلَّص إلى 18 nm بحلول عام 2010، وإلى 9 nm بحلول عام 2016، وفقاً للتوقعات التي وردت في عام 2003 في خارطة الطريق الدولية لتقانة أنصاف الموصلات[2] (International Technology

---

(*) Jan Van der Spiegel, Department of Electrical and Systems Engineering, University of Pennsylvania Philadelphia, PA.

Roadmap of Semiconductors (ITRS). وقد صُنِّعت فعلاً نماذج أولية لترانزستورات ذات بوابات بمقاسات تصل بصغرها إلى 15 nm في مختبرات أبحاث في أنحاء مختلفة من العالم[3،4]. ومن الواضح، أن صناعة الإلكترونيات الميكروية قد دخلت عصر التقانة النانوية، وهي تَصنع ملايين الترانزستورات النانوية بكميات غير مسبوقة.

وقد طوَّرت صناعة أنصاف الموصلات واحدة من أكثر سيرورات التصنيع تطوراً عرفتها البشرية. وكانت الدوافع الإنتاجية الأساسية تحجيم مقاسات الترانزستورات، وزيادة سرعة التبديل فيها، وتحجيم التكلفة لكل وظيفة. ولتكوين فكرة عن حجم هذا التطور، من المفيد أن نذكر أن عدد الترانزستورات التي أُنتجت في عام 2002 في ذاكرات النفاذ العشوائي الديناميكية DRAMs وحدها تجاوز عدد حبات الأرز التي تُنتج سنوياً. يُضاف إلى ذلك أنه يمكن شراء 100 ترانزستور لقاء حبة أرز واحدة[5].

وسوف تؤدي الترانزستورات الميكروية دوراً رئيسياً في مستقبل الإلكترونيات النانوية. فقد دخلت الترانزستورات الميكروية المعهودة (ترانزستورات السيموس CMOS) الحقبة النانوية، وأدت إلى ظهور منظومات ودارات رخيصة جداً وذات إمكانات استثنائية، وعلى أي تقانة نانوية جديدة أن تتحدى مقدرتها العظيمة كي تصبح بديلاً مجدياً لها. وسوف تُستعمل أيضاً تقانة السيموس والإلكترونيات الميكروية باعتبارها ركيزة لبناء منظومات الإلكترونيات النانوية المستقبلية. وليس من المستبعد أن يؤدي تهجين الترانزستورات والتقانات الميكروية بالتقانة النانوية إلى نشوء بنى ومنظومات ذات إمكانات كبيرة. فبعض الترانزستورات النانوية الحديثة، التي من قبيل ترانزستورات الأنابيب الكربون النانوية، على سبيل المثال، تماثل من حيث بنيتها ترانزستورات السيموس المعهودة. لذا يُعدُّ فهم عمل ومحدوديات ترانزستورات السيموس مهماً لفهم بنى هذه الترانزستورات الجديدة.

إن هدف هذا الفصل هو استعراض أساسيات ترانزستورات السيموس الميكروية. وسوف نناقش بنية وعمل ترانزستورات السيموس، ومفهوم تحجيم المقاسات وحدود ذلك التحجيم. وسوف نستعرض الصعوبات المقترنة بترانزستورات السيموس النانوية، ونلقي نظرة على بنى وترانزستورات سيموس نانوية جديدة.

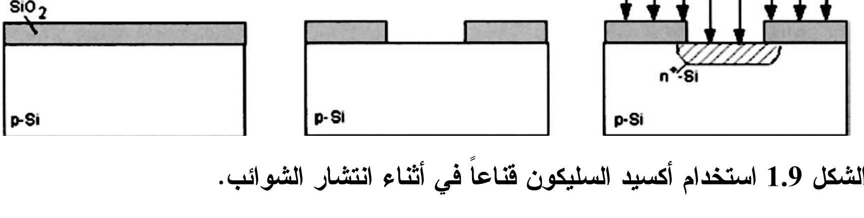
2.9 نظرة تاريخية إلى ترانزستورات وتقانة الإلكترونيات الميكروية

Brief history of microlectronic devices and technology

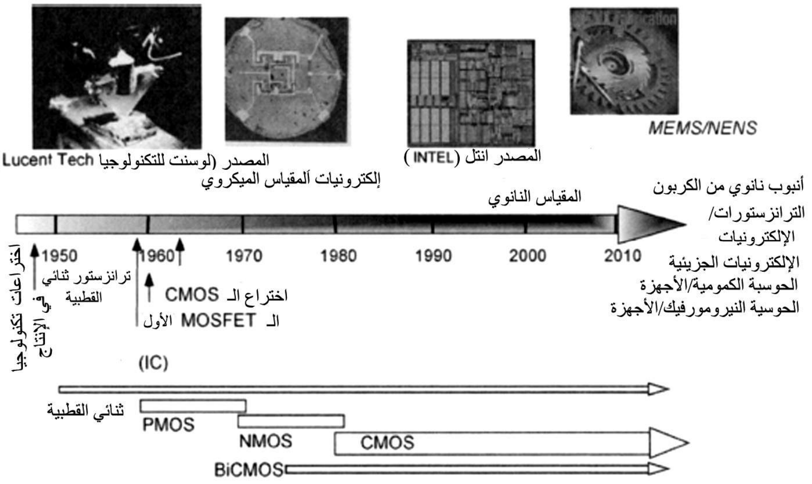
كان اختراع باردين J. Bardeen وبرَتّين W. Brattain وشوكلي W. Shockley للترانزستور الثنائي القطبية في عام 1947، في أثناء عملهم لدى مختبرات بلْ، أحد المعالم الرئيسية التي جعلت ثورة الالكترونيات الميكروية تظهر إلى الوجود. وبرغم أن أول ترانزستور صُنِع من مادة الجرمانيوم، فسرعان ما أصبح السليكون المادة المختارة بسبب سهولة تنميته على شكل مادة أحادية البلورة. يُضاف إلى ذلك أنه توجد في السليكون طبقة أكسيد سليكون عالية الجودة يمكن استعمالها لعزل الطبقات (ومن أمثلة ذلك أكسيد البوابة) وتخميل السطوح وصنع الأقنعة التي تُعتبر الخطوات الرئيسية في تصنيع دارات اليوم المتكاملة.

أما النجاح الآخر فقد تجلى في اختراع سيرورة التصنيع المسطَّح (الثنائي الأبعاد) planar process لدى الشركة Fairchild Semiconductor. ولا تزال هذه السيرورة أساس تصنيع الدارات المتكاملة اليوم. فهي تستغل خصائص الحجب في الـــ SiO_2 لتحديد منطقة يمكن للشوائب أن تخترقها في أثناء مرحلة انتشار الغاز، وفقاً لما هو موضح في الشكل 1.9. وقد كان السليكون متفوقاً على الجرمانيوم أيضاً من هذه الناحية نظراً إلى مقدرته على تشكيل طبقة أكسيد مستقرة.

أما الاختراع الرئيسي التالي فقد حصل في عام 1959 عندما ابتكر كيلبي J. Kilby، من الشركة Texas Instruments، ونويس R. Noyce من الشركة Fairchild Semiconductor مفهوم الدارةِ المتكاملةِ، كلٌ على حدة. ومكَّن ذلك من صنع ترانزستورات متعددة، ووصلها معاً على نفس الرقاقة. ومكَّنت التحسينات اللاحقة في المواد والترانزستورات وسيرورة التصنيع المسطَّح من التصنيع الكمي لملايين الترانزستورات على رقاقة واحدة. يلخص الشكل 2.9 تطور تقانة الدارات المتكاملة منذ اختراع الترانزستور.



الشكل 1.9 استخدام أكسيد السليكون قناعاً في أثناء انتشار الشوائب.



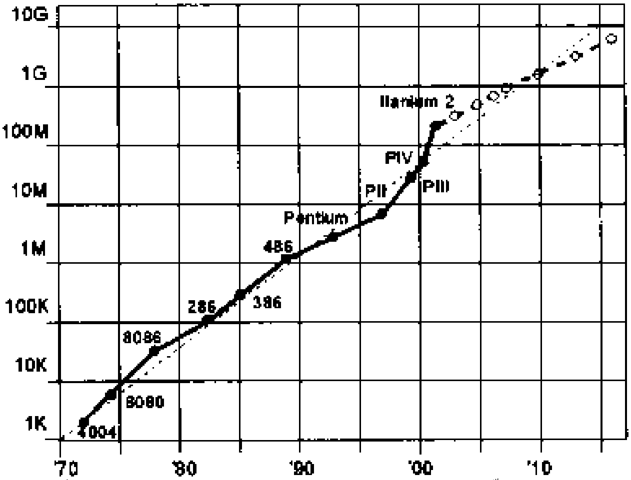
الشكل 2.9 تطور تقانة الدارات المتكاملة.

وثمة معلَم رئيسي آخر تجلى في صنع ترانزستورات المفعول المجالي Field Effect Transistor FET القائمة على تقانة أنصاف موصلات الأكاسيد المعدنية Metal Oxide Semiconductor MOS. تعود فكرة الترانزستور MOS إلى عام 1927 عندما سجل ليلينفلد Lilienfeld براءة اختراع ترانزستور المفعول المجالي، إلا أنه لم يمكن التغلب على الصعوبات التقنية المقترنة بصنع الترانزستور MOS حتى بدايات ستينيات القرن الماضي[6]. فقد تمثَّلت إحدى الصعوبات الرئيسية بجودة السطح البيني بين السليكون والأكسيد وحالات السطح البيني المقترنة بها، وبشحنات الأكسيد. أما ميزة الترانزستور MOS مقارنة بالترانزستور الثنائي القطبية فهي بساطة بنيته، وصغر عدد خطوات صنعه، وعدم وجود تيار دخل مستمر فيه، وملاءمته للدارات المختلَطة.

وكان أول ترانزستور MOS جرى صنعه ترانزستور القناة الموجبة *p*-channel (بيموس PMOS) الذي يتكوَّن التيار فيه من حاملات شحنة موجبة. ومثَّل ابتكار ترانزستور القناة السالبة *n*-channel (إنموس NMOS) خطوة أخرى إلى الأمام، لأن الإلكترونات في هذا النوع من الترانزستورات تتحرك بسرعة أكبر من سرعة الثقوب في ترانزستور البيموس. وأدى دمج الترانزستورين بيموس وإنموس على ركيزة واحدة إلى نشوء الـــ MOS المتتام (Complementary) أو السيموس CMOS. إن الميزة الرئيسية للسيموس مقارنة بالإنموس هي أن بوابات السيموس لا تستهلك طاقة في أثناء سكونها (عندما تكون إشارة دخلها معدومة) باستثناء تيار التسريب صغير الذي يمر فيها حينئذ (يمكن أن يصبح مهماً في الترانزستورات دون الميكروية والنانوية). وتوفر ترانزستورات

السيموس المتطورة سرعة عمل عالية مع استهلاك قليل للطاقة نسبياً، وهذا ما جعل منها التقانة السائدة في التصنيع الواسع النطاق للدارات المتكاملة منذ ثمانينيات القرن الماضي. أما الترانزستورات الثنائية القطبية فتُستعمل لتطبيقات الأمواج الميكروية والإشارات التماثلية العالية السرعة والمنخفضة الضجيج. إلا أن كثافة التكامل في الدارات المتكاملة الثنائية القطبية أقل كثيراً من كثافة دارات السيموس المتكاملة.

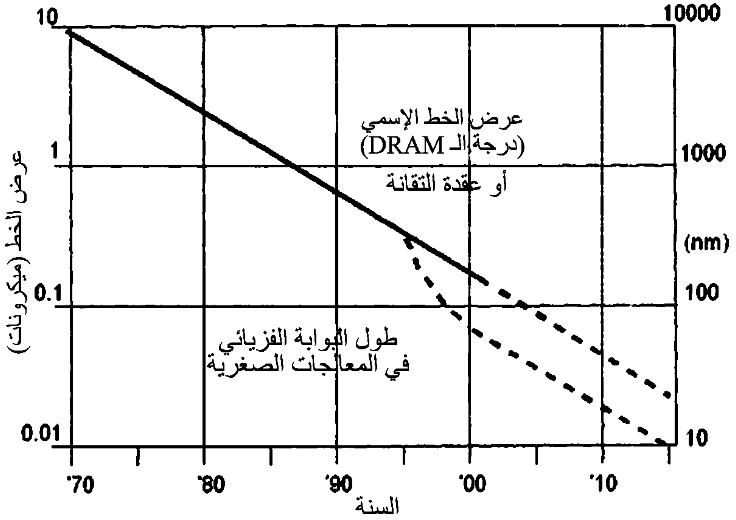
ومكّن العديد من تحسينات التصنيع اللاحقة من صنع ترانزستورات فائقة الصغر. وأدى تحجيم مقاسات الترانزستورات، مع استعمال رقاقات أكبر حجماً، إلى تحقيق دارات متكاملة أكثر تعقيداً. وعلى مدى الأربعين سنة الماضية، تضاعف عدد الترانزستور في الرقاقة مرة كل 18 شهراً تقريباً، وفقاً لما هو موضَّح في الشكل 3.9. وكان أول من لاحظ هذه الظاهرة مُوْر G. Moor، من الشركة Intel، ولذا دعي بقانون مور[8،7]. ونقلَنا ذلك من دارات متكاملة منخفضة التكامل (Small scale integration SSI)، إلى الدارات المتوسطة التكامل (medium scale MSI)، ثم إلى الدارات العالية التكامل جداً (very large scale VLSI)، فالدارات الفائقة التكامل (Ultra Large Scale ULSI). وتحتوي الدارات المتكاملة الحالية على ما يصل إلى عشرات الملايين من الترانزستورات، وهذا ما أدى إلى ظهور منظومات متطورة على رقاقة.



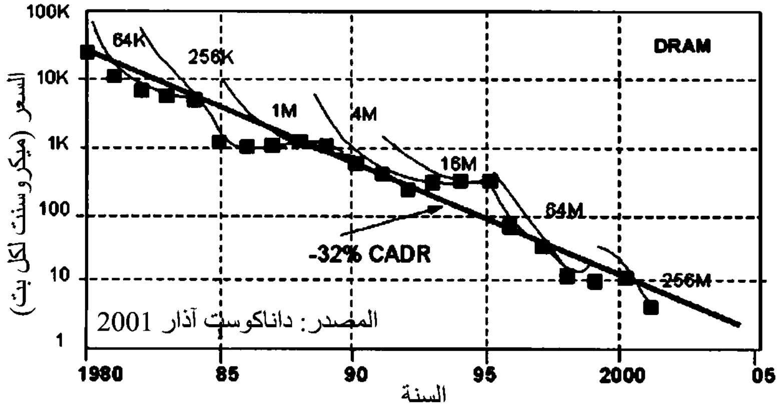
الشكل 3.9 قانون مور (تمثّل هذه البيانات المعالجات الصغرية التي تُنتِجها إنتل. وتستند التوقعات إلى خارطة طريق التقانة2 في عام ITRS03 2003.

وهناك طريقة مختلفة للنظر إلى قانون مور هي رسم المنحني البياني لمقاس العرض الأدنى للخط المستعمل في صنع الدارات المتكاملة. يوضح الشكل 4.9 تغيُّر تلك

المقاسات على مدى الأربعين سنة الماضية، ومنه يتضح أن المقاسات قد تقلصت بنحو 12-14٪ سنوياً. ووفقاً للمبيَّن في الشكل، إذا تواصل تقلُّص المقاسات بهذه الوتيرة، أدى في النهاية إلى ترانزستورات ذات مقاسات في السلَّم الجزيئي والذري تعمل وفقاً لمبادئ مختلفة تماماً عمّا نستعمله اليوم.



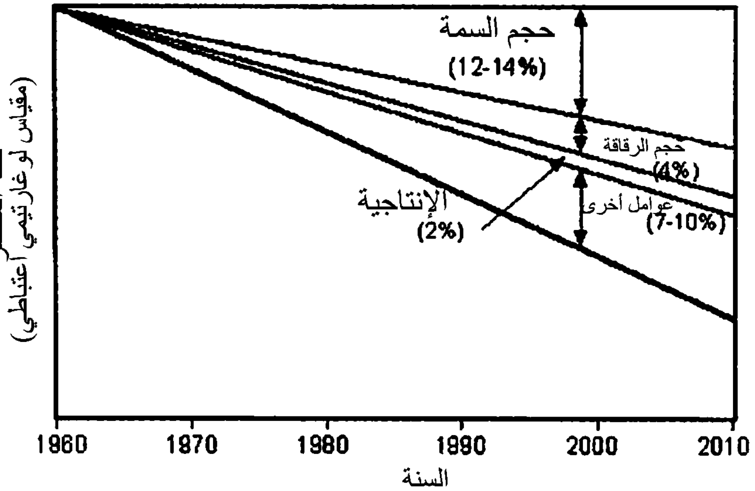
الشكل 4.9 توجُّه تغيُّرات عرض الخط الأدنى (خارطة طريق التقانة لعام 2003 ITRS03)2.



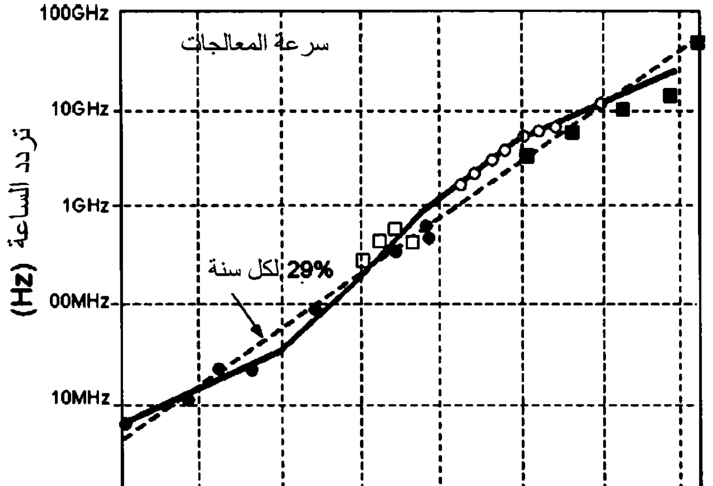
الشكل 5.9 متوسط سعر بيع بت الذاكرة DRAM منذ 51980.

وأدى تحجيم الأبعاد وزيادة حجم الرقاقة وتحسين تقانات سيرورة التصنيع إلى انخفاض التكلفة لكل وظيفة بمقدار 25-32٪ سنوياً. يوضح الشكل 5.9 متوسط سعر بيع البت من الذاكرة DRAM الذي شهد انخفاضاً بمعدل سنوي تراكمي يساوي نحو 32٪. وقد مثَّل هذا التوجُّه اللافت قوة دافعة هامة لصناعة أنصاف الموصلات.

ويُظهر الشكل 6.9 بيانياً تجزئة للعوامل التي تسهم في خفض التكلفة. فقد أصبح تحجيم التكلفة بنحو 12-14٪ ممكناً بسبب تحجيم عرض الخط الأدنى، ويعود تحجيمها بـ 4٪ إلى زيادة حجم رقاقة، و 2٪ إلى تحسين الإنتاجية، و 7-19٪ إلى ابتكارات أخرى في مجال التقانة وكفاءة التصميم. إلا أن تحجيم المقاس الأدنى يقف وراء ما يقرب من 50٪ من خفض التكلفة.



الشكل 6.9 توجُّه تغيُّر تكلفة العنصر عبر السنين يبيِّن العوامل الرئيسية المساهمة في خفض التكلفة.9



الشكل 7.9 تغيُّر تردد ساعة المعالجات الصغرية منذ عام 51980.

وفي الوقت نفسه تناقصت تكلفة الوظيفة الواحدة، وازدادت سرعة الترانزستورات أسِّياً. ويتضح ذلك من ازدياد تردد ساعة المعالجات الصغرية الذي حصل بمعدل 29 ٪ سنوياً، وفقاً لما هو واضح في الشكل 7.9.

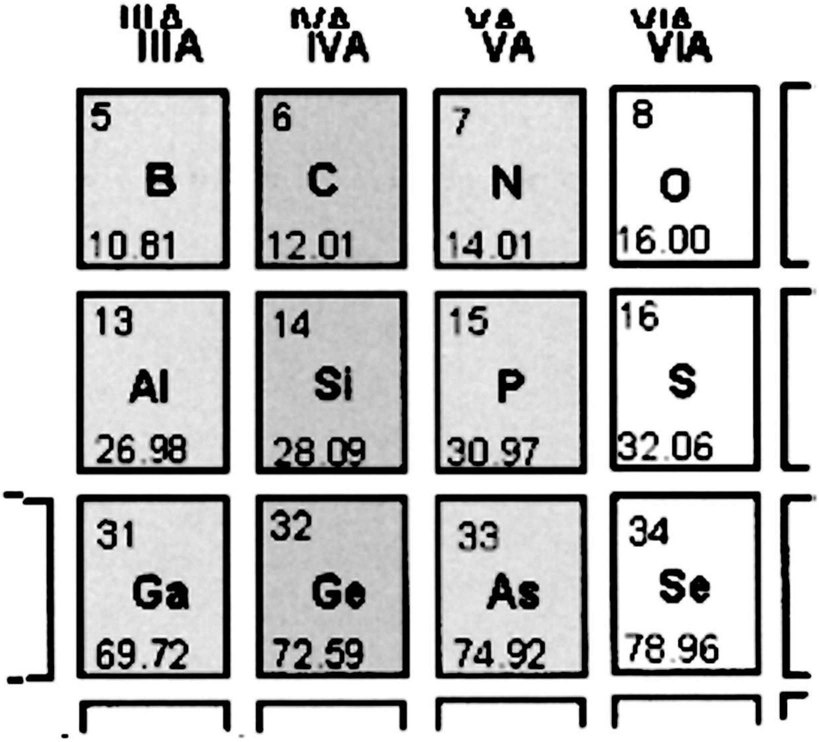
3.9 أسس أنصاف الموصلات Basics of semiconductors

1.3.9 نموذج نصف الموصل وبنية نطاق الطاقة

Semiconductor Model and Energy Band Structure

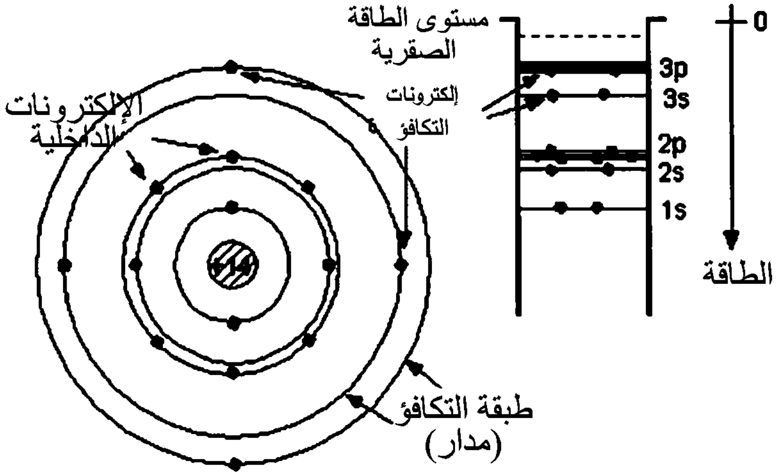
تُصنع غالبية الترانزستورات والدارات الإلكترونية الميكروية من السليكون (Si). وتُصنع أحياناً ترانزستورات لتطبيقات متخصصة من الجرمانيوم (Ge) وزرنيخ الغاليوم (GaAs) وغيرهما من المركبات III-V و II-VI في الجدول الدوري. ووفقاً لما يتبين من الجدول الدوري المعطى في الشكل 9.8، تنتمي هذه الذرات إما إلى العمود الرابع (أنصاف موصلات عنصرية من الـ Si و Ge)، أو العمودين الثالث والرابع (أنصاف موصلات مركبة من الـ Ga والـ As). وتتصف الذرات في العمود الرابع بخاصية مشتركة هي وجود 4 إلكترونات في مداراتها الخارجية، في حين أنه يوجد في ذرات العمود الثالث 3 إلكترونات، وفي ذرات العمود الخامس 5 إلكترونات. وتتصف إلكترونات المدارات الخارجية بأنها إلكترونات التكافؤ التي تحدِّد إلى درجة عالية خصائص المادة الكيميائية والكهربائية.

سوف نستعمل السليكون مثالاً لمناقشة خصائص أنصاف الموصلات. يوجد في ذرة السليكون ما مجموعه 14 إلكتروناً، وفقاً للموضح في الشكل 9.9 [10،11،12]. وتدور هذه الإلكترونات حول نواة الذرة. وكلما كانت الإلكترونات أقرب إلى نواة الذرة، كانت قوة جذبها أكبر، وكانت أقوى ارتباطاً بالنواة. ويُمكن التعبير عن ذلك بكمية طاقة الإلكترون. فعلى النقيض من المعهود في عالم الأجسام الكبيرة، لا يمكن أن توجد هنا سوى مستويات طاقة معينة. وقد كان نيلز بوهر Niels Bohr هو الذي توقَّع في عام 1913 بأن الإلكترونات مقصورة على مدارات معينة أو أن طاقاتها مُسْتَكْمَمة Quantized. وهذا ناجم عن طبيعة الميكانيك الكمومي الذي نواجهه في منظومات سلَّم المقاسات الذرية.

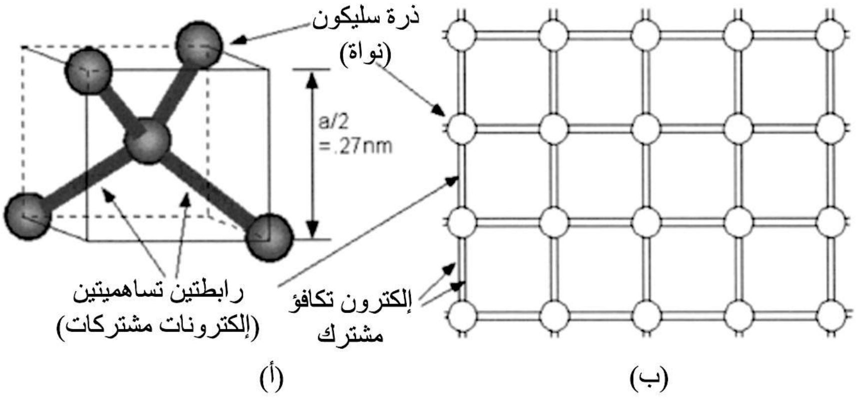


الشكل 8.9 جزء من الجدول الدوري يتضمن الأعمدة III، و IV و V. ينتمي عنصرا أنصاف الموصلات Si و Ge إلى العمود IV.

يتبيَّن من الشكل 9.9 أن إلكترونين فقط يحتلان نفس مستوى الطاقة. وهذه نتيجة من نتائج مبدأ الإقصاء لباولي (Pauli's exclusion principle) الذي ينص على أن كل مستوى من مستويات الطاقة يمكن أن يستوعب إلكترونين اثنين فقط، أي ما يوافق حالتي طاقة. ويوجد في الطبقة الخارجية (طبقة التكافؤ) 4 مستويات طاقة، ويحتل إلكترونا تكافؤ المستويات الدنيا منها. وتنطبق الصورة نفسها على الذرات الأخرى في العمود IV من الجدول الدوري لأنه يوجد في كلٍّ من هذه الذرات 4 إلكترونات تكافؤ. إن استكمام الطاقة ومبدأ باولي في الإقصاء ينطويان على عواقب هامة للبنية الإلكترونية للمادة، وفقاً لما سوف نوضحه قريباً.



الشكل 9.9 تمثيل بياني للنموذج المداري لذرة سليكون مع إلكتروناتها الأربعة عشر، ومن تلك الإلكترونات، ثمة أربعة إلكترونات تكافؤ في الطبقة الخارجية. وتظهر مستويات الطاقة في يمين الشكل (المقاسات ليست متناسبة مع المقاسات الطبيعية).



الشكل 10.9 (أ) ترابط رباعي السطوح للسليكون في بنية بلورية تُري أقرب أربع ذرات مجاورة مترابطة بروابط تكافؤ. (ب) نموذج روابط ثنائي الأبعاد يُري تشارك ذرات السليكون المتجاورة في إلكترونات التكافؤ. ويمثِّل كل خط بين نواتي سليكون إلكترون تكافؤ واحد.

سوف نتحرَّى الآن بلورة سليكونية مكوَّنة من عدة ذرات سليكون. يمكن لمادة السليكون أن تكون أحادية البلورة أو متعددة البلورات أو غير متبلورة. ولصنع الترانزستور، تُستعمل أنصاف موصلات أحادية البلورة شديدة النقاء تحتل فيها كلّ ذرة موقعاً محدَّداً بدقة. وتوجد في السليكون البلوري شبكة بلورية تُجاور فيها كل ذرة سليكون

أربع ذرات وفق المبين في الشكل 10.9. وفي هذه التشكيلة، تتشارك كل ذرة سليكون مع جاراتها الأربع بإلكترون تكافؤ. ونتيجة للتشارك في الإلكترونات، تمتلئ حالات الطاقة الثماني المسموح بها في الطبقة الخارجية من ذرة السليكون بالإلكترونات. وتكوِّن الذرات المتجاورة روابط تكافئية من خلال التشارك في إلكترونات التكافؤ، وهذا ما يؤدي إلى بنية مستقرة. وبتكرار بنية الشكل 10.9–أ، يمكن بناء بلورة السليكون. وهذا موضَّح بيانياً بنموذج الرابط الثنائي الأبعاد في الشكل 10.9–ب.

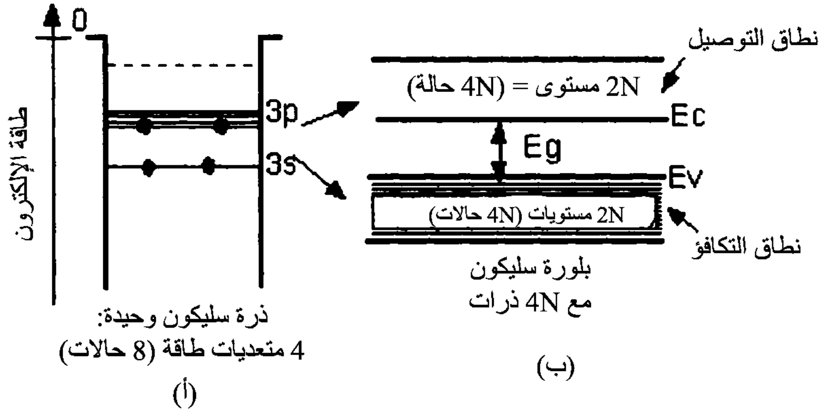
ونتيجة لقرب ذرات السليكون من بعضها بعضاً، فإن حالات الطاقة في ذرات البلورة تختلف قليلاً عن تلك التي في ذرة منفردة. لنفترض أن هناك N ذرة سليكون، وهذا يؤدي إلى ظهور 4N إلكترون تكافؤ، لأن كل ذرة في البلورة تسهم بأربعة إلكترونات تكافؤ. ووفقاً لمبدأ باولي في الإقصاء، لا يمكن إلا لإلكترونين اثنين شغل نفس مستوى الطاقة. وبغية استيعاب الـ 4N إلكتروناً، يجب أن تتغيَّر مستويات طاقة الذرة الواحدة قليلاً بحيث يكون هناك ما مجموعه 4N مستوى طاقة موزعة على نطاقين اثنين للطاقة، وفق الموضح في الشكل 11.9. ويحتوي نطاق الطاقة السفلي على 2N مستوى طاقة قريبة من بعضها بعضاً، ويحتوي نطاق الطاقة العلوي على 2N مستوى طاقة أخرى. ونظراً إلى أن هناك 4N إلكترون تكافؤ، فإن نطاق الطاقة السفلي يستطيع استيعاب جميع الإلكترونات. ونتيجة لذلك، عند درجة حرارة 0 K، سوف يمتلئ النطاق السفلي تماماً، ويُصبح النطاق العلوي فارغاً. يُسمى نطاق الطاقة السفلي نطاق التكافؤ، ويُسمى نطاق الطاقة العلوي نطاق الموصلية. ويُسمى الفرق بين النطاقين فجوة نطاق الطاقة. تساوي فجوة نطاق الطاقة في السليكون 1.12 eV عند درجة حرارة الغرفة.

2.3.9 حاملات الشحنة في أنصاف الموصلات

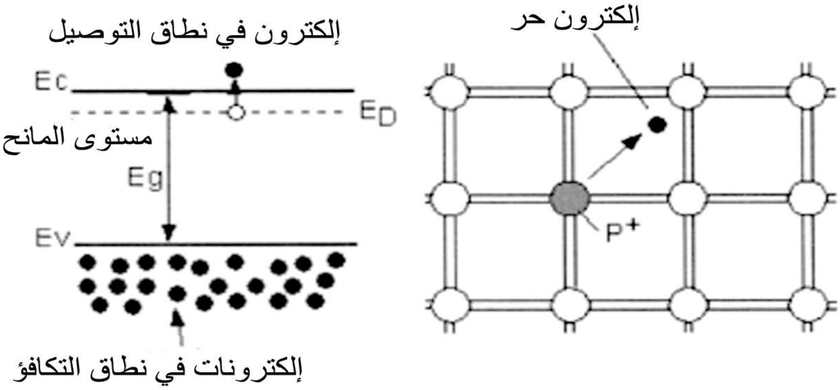
Charge Carriers in Semiconductors

يشير نموذج الشكل 10.9–ب إلى أن جميع إلكترونات التكافؤ تُستعمل لتكوين روابط تكافئية بين الذرات المتجاورة، ونتيجة لذلك لا توجد إلكترونات حرة لتحقيق الموصلية الكهربائية. وهذا ما يؤكده مخطط نطاق الطاقة في الشكل 11.9– ب حيث يمتلئ نطاق التكافؤ بالإلكترونات كلياً، ولا يوجد حيز يمكن للإلكترونات أن تتحرك فيه. من الممكن مقارنة حالة نطاق التكافؤ الممتلئ بالإلكترونات بزجاجة ممتلئة كلياً بحبات الملح. إنه لمن الصعب جداً تحريك الحبات ضمن الزجاجة حتى حين هزّها، لأنه ليس

هناك من حيز فارغ تتحرك الحبات ضمنه. وبالمشابهة، يجب أن يكون هناك بعض مستويات الطاقة الشاغرة التي يمكن أن تقفز الإلكترونات إليها كي تتمكَّن من الحركة. لكن تلك الحالة التي لا تتوفر فيها شواغر لا تحصل إلا عند درجة حرارة الصفر المطلق. أما عند درجة حرارة الغرفة، فيمتلك بعض الإلكترونات طاقة حرارية كافية لانفلاتها بعيداً عن ذرة السليكون. ويَحدُث هذا عندما يقفز الإلكترون عبر فجوة نطاق الطاقة وفقاً لما هو موضح في الشكل 12.9. وحينما تصل هذه الإلكترونات إلى نطاق الموصلية، تجد الكثير من حالات الطاقة الشاغرة التي تسهِّل حركتها. وكلما كانت درجة الحرارة أعلى، كان عدد الإلكترونات التي تعبر الفجوة أكبر. نسمي هذه الإلكترونات بالإلكترونات المتحركة لأنها تؤدي إلى نشوء الموصلية في أنصاف الموصلات. إن ما يثير الاهتمام هو أنه في مقابل كل إلكترون يقفز من نطاق التكافؤ إلى نطاق الموصلية، تتكوَّن حالة شاغرة في نطاق التكافؤ. ولذا فإن الإلكترونات في نطاق التكافؤ سوف تصبح قادرة على الحركة أيضاً. ونظراً إلى أن الموصلية في نطاق التكافؤ تحصل نتيجة لإزالة إلكترون يخلِّف وراءه شحنة موجبة، فإننا نسمي هذه الشحنات الموجبة *بالثقوب*. أي إن الموصلية في نصف الموصل النقي تحصل نتيجة لحركة كل من الإلكترونات والثقوب. ونظراً إلى أن كل إلكترون يقفز عبر فجوة نطاق الطاقة يُخلِّف ثقباً، يتساوى تركيز الإلكترونات المتحركة n، وتركيز الثقوب المتحركة p. ويساوي كلٌّ من هذين التركيزين ما يسمى بتركيز الحاملات الجوهري (Intrinsic carriers concentration) الذي يُشار إليه بـ n_i.



الشكل 11.9 مستويات الطاقة في ذرة سليكون معزولة (أ) وفي بلورة سليكون من N ذرة (ب)، تبيِّن بنية نطاقات الطاقة. يحتوي نطاق التكافؤ على 4N حالة ويمكن أن يستوعب جميع إلكترونات التكافؤ التي يساوي عددها 4N.



الشكل 12.9 يؤدي قفز إلكترون التكافؤ عبر فجوة نطاق الطاقة في السليكون النقي إلى توليد إلكترون وثقب حرَّيْن في البلورة : (أ) نموذج نطاق الطاقة، (ب) نموذج الترابط.

ومن الواضح أن عرض فجوة نطاق الطاقة يمثِّل سمة مميِّزة هامة لأنصاف الموصلات والمواد الأخرى عموماً. فعلى سبيل المثال، تمكِّننا هذه الصفة من فهم الفرق بين العوازل والموصلات وأنصاف الموصلات. فالعازل هو مادة نطاق التكافؤ فيها ممتلئ تماماً، وفجوة نطاق طاقتها كبيرة إلى حد أن الإلكترونات لا تستطيع القفز فوقها. والمثال على ذلك هو الـــ SiO_2 الذي تجعل منه فجوة الطاقة الكبيرة، والمساوية لــ 8-9 eV، مادة عازلة ممتازة. ومن ناحية أخرى، الموصل هو مادةٌ نطاقُ التكافؤ فيها ممتلئ جزئياً فقط، وهذا ما يجعل الإلكترونات تقفز بسهولة إلى الحالات الشاغرة في نطاق الموصلية والتحرك بحرية. أما نصف الموصل فيسلك سلوك العازل عند درجة حرارة الصفر المطلق، ويصبح موصلاً سيئاً عند درجات الحرارة التي هي أعلى لأن فجوة الطاقة فيه صغيرة بقدر يكفي لبعض الإلكترونات لتتحرر بالقفز فوق فجوة الطاقة عند درجة حرارة الغرفة.

تقل نسبة إلكترونات التكافؤ، التي تقفز فوق فجوة الطاقة في السليكون، عن 10^{-12}. وهناك 5×10^{22} ذرة سليكون في السنتيمتر المكعب الواحد، لذا فإن الكمية الإجمالية للإلكترونات والثقوب المتحركة n_i في السليكون نصف الموصل النقي تساوي نحو $1.4 \times 10^{10}\ cm^{-3}$ عند درجة حرارة الغرفة (T = 300 K). ونظراً إلى أن الطاقة الحرارية تسمح للإلكترونات بالقفز فوق فجوة نطاق الطاقة، فإنه ليس من المفاجئ أن يكون تركيز الحاملات *الجوهري* n_i دالة قوية لدرجة الحرارة، وفقاً لما تعبِّر عنه المعادلة 1.9 التالية[11]:

$$n_i = 3.1\times10^{16}\ T^{1.5} \times e^{-0.603\ eV/kT}\ \ cm^{-3} \qquad (1.9)$$

حيث T هي درجة الحرارة المطلقة و k هو ثابت بولتزمان. وفي حالة أنصاف الموصلات النقية تُمكِن كتابة:

$$n = p = n_i \;\; \Rightarrow \;\; np = n_i^2 \qquad (2.9)$$

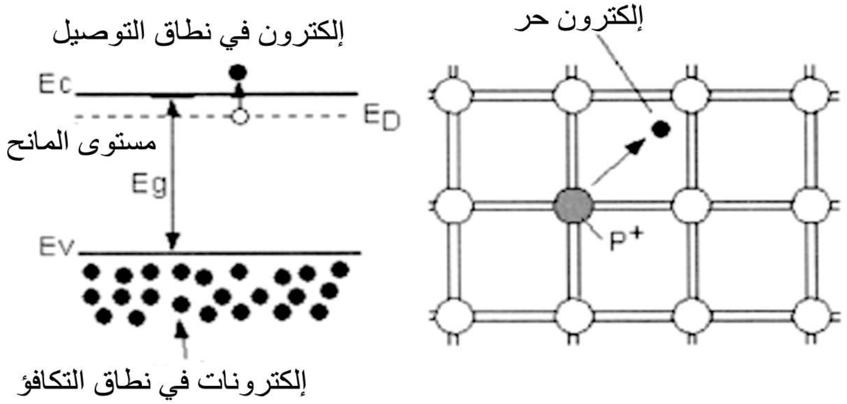
وسوف نُبرهن هذه العبارة لاحقا.

3.3.9 أنصاف الموصلات الجوهرية والمشوبة

Intrinsic and extrinsic semiconductors

توصف مواد أنصاف الموصلات التي ناقشناها في القسم السابق بأنها جوهرية Intrinsic لأنها تتكون من مادة نصف موصلة صرفة بدون شوائب Dopants مضافة إليها. إلا أن إحدى الخواص الأساسية لأنصاف الموصلات هي أنه يمكن تعديل خصائصها المميزة بإضافة شوائب إليها. فإضافة كميات صغيرة نسبياً من الشوائب إلى نصف الموصل تؤثِّر تأثيراً كبيراً في خصائصه الكهربائية. ويوجد في تلك الشوائب عادة إلكترون زائد واحد أو إلكترون ناقص واحد في الطبقة الخارجية مقارنة بالسليكون. وبالعودة إلى الجدول الدوري في الشكل 8.9، نلاحظ أن الفوسفور P يجاور السليكون ويوجد في العمود V، مشيراً إلى وجود خمسة إلكترونات تكافؤ فيه. لذا تُمكِن إشابة بلورة سليكون بذرات فوسفور باستعمال عملية تسمى الزرع أو الانتشار الأيوني. ونظراً إلى أن مقاس ذرة الفوسفور مماثل لمقاس ذرة السليكون، فإن من السهل نسبيا إحلال بعض ذرات الفوسفور محل بعض ذرات السليكون، وفقاً للمبين في الشكل 13.9.

ونظراً إلى حاجة روابط التكافؤ إلى أربعة إلكترونات فقط من خمسة إلكترونات التكافؤ لملء طبقة ذرة السليكون الخارجية، يكون الإلكترون الخامس المقدم من ذرة الفوسفور ضعيف الترابط جداً مع نواة ذرته. وهو يمتلك في الواقع من الطاقة عند درجة حرارة الغرفة ما يكفي للانفلات بعيداً والتنقل بحرية داخل بلورة السليكون، وهذا ما يؤدي إلى نشوء الموصلية الكهربائية. وبالعودة إلى نموذج نطاق الطاقة في الشكل 13.9–أ، نجد أن مستوى طاقة إلكترون التكافؤ في ذرة الفوسفور قريب جداً من طاقة أسفل نطاق الموصلية Ec. لذا يقفز الإلكترون إلى نطاق الموصلية تاركاً وراءه أيون فوسفور موجباً ثابتاً.



الشكل 13.9 سليكون مشوب من النوع n مشوب بذرات P مانحة. (أ) مخطط نطاق الطاقة و(ب) نموذج الترابط.

وعند درجة حرارة الغرفة، سوف تُعطي كل ذرة فوسفور مضافة إلكتروناً واحداً متحركاً. ولذا توصف ذرات الفوسفور بأنها مانحة أو معطية Donors. وحينئذ، يساوي تركيز الإلكترونات المتحركة n مجموع تركيز الذرات المانحة N_D وتركيز الحاملات الجوهرية n_i:

$$n = N_D + n_i \tag{3.9}$$

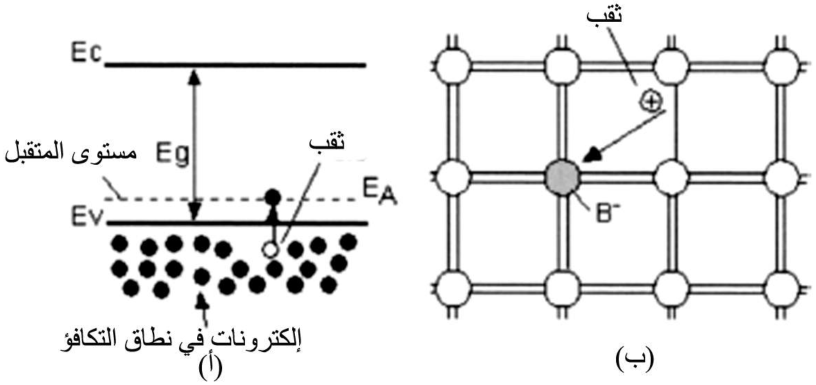
يساوي تركيز الشوائب N_D عادة 10^{15} cm^{-3} أو أكثر، ولذا $n \approx N_D$ عند درجة حرارة الغرفة. لاحظ أن تركيز الثقوب لم يعد مساوياً لتركيز الإلكترونات، لأن الذرات المانحة لا تساهم إلا بإلكترونات حرة فقط، لا بثقوب، وهذا يؤدي إلى تركيز إلكترونات أكبر من تركيز الثقوب، أي $n > p$. لذا يُوصف نصف الموصل هذا بأنه من النوع n الذي تمثِّل فيه الإلكترونات الحاملات *الأغلبية* majority والثقوب الحاملات *الأقلية* minority. ويمكن استعمال ذرات أخرى من قبيل As (الزرنيخ) والـــ Sb (الأنتيموان) ذرات مانحة أيضاً.

وبإشابة السليكون بذرة من العمود III في الجدول الدوري من قبيل البورون، يمكن الحصول على سليكون من النوع p. فنظراً إلى أنه يوجد في البورون ثلاثة إلكترونات تكافؤ فقط، فإنه سوف يأسر إلكتروناً واحداً، وبذلك يكون لدى ذرات السليكون 3 إلكترونات لملء طبقتها الخارجية. فينتج من ذلك ثقب حر وفقاً لما هو موضح في الشكل 14.9.

تسهم كل ذرة بورون بمستوى *طاقة* E_A قريب من أعلى نطاق التكافؤ E_V. وهذا يمكِّن إلكتروناً من القفز بسهولة من نطاق التكافؤ إلى مستوى المتقبل acceptor level،

تاركاً وراءه ثقباً حراً ومكوِّناً أيونَ بورون سالباً. ونظراً إلى أن البورون يتقبل إلكتروناً، نسميه متقبِّلاً. وعند درجة حرارة الغرفة، تمتلئ جميع مستويات طاقة المتقبل بالإلكترونات من نطاق التكافؤ، مساهمة بذلك في عدد من الثقوب مساوٍ لعدد المتقبلات. ونتيجة لذلك يكون تركيز الثقوب عند درجة حرارة الغرفة مساويا لــ:

$$p = N_A + n_i \qquad (4.9)$$



الشكل 14.9 سليكون مشوب من النوع p مشوب بذرات B متقبلة. (أ) مخطط نطاق الطاقة و(ب) نموذج الترابط.

ويحقِّق تركيز المتقبلات عند درجة حرارة الغرفة العلاقة $N_A \gg n_i$، ولذا يكون $p \cong N_A$. ووفقاً لما سوف نبيِّنه لاحقاً، يساوي جداء تركيزي الإلكترونات والثقوب في حالة التوازن:

$$np = n_i^2 \qquad (5.9)$$

لقد وصفنا حتى الآن كيف أن مقداراً معيناً من الإلكترونات يقفز فوق فجوة نطاق الطاقة ويملأ حالات الطاقة في نطاق الموصلية، تاركاً حالات طاقة شاغرة في نطاق التكافؤ، ومؤدياً إلى ظهور إلكترونات وثقوب متحركة. وبغية تحديد عدد الإلكترونات والثقوب كمياً، نُعرِّف دالة هامة تسمى دالة فيرمي $F(E)$ Fermi. تعطي دالة فيرمي احتمال احتلال إلكترون لمستوى طاقة E. بافتراض أن مستويات الطاقة منفصلة، وأن مبدأ الإقصاء لباولي لا يسمح بوجود سوى إلكترونين فقط في كل مستوى طاقة، تعطى دالة فيرمي بـــ:

$$F(E)=\frac{1}{1+e^{(E-E_F)/kT}} \qquad (6.9)$$

حيث E_F هو مستوى فيرمي الذي يُعرَّف بأنه مستوى الطاقة الذي يساوي احتمال العثور على إلكترون فيه 0.5. لاحظ أنه عندما تكون E أكبر كثيراً من طاقة فيرمي E_F، يكون $F(E)\cong 0$، وعندما تكون E أصغر كثيراً من طاقة فيرمي، يكون $F(E)\cong 1$. بافتراض أننا نعرف كثافة الحالات $N(E)$ في نطاقي الموصلية والتكافؤ، يمكننا حينئذ استعمال دالة فيرمي لحساب تركيز الإلكترونات والثقوب في نصف الموصل[13]. وعندما تكون طاقة الحالة E أكبر من طاقة فيرمي ببضعة أضعاف من kT، يمكن تقريب $F(E)$ بـــ:

$$F(E)\cong e^{-(E-E_F)/kT} \qquad (7.9)$$

نسمي هذا بتقريب بولتزمان الذي يسمح لنا بكتابة تركيز الإلكترونات والثقوب وفق ما يلي:

$$n=\int_{E_C}^{\infty} F(E)N(E)dE \cong N_C\, e^{-(E_C-E_F)/kT}=n_i e^{(E_F-E_i)/kT} \qquad (8.9)$$

$$p=\int_{-\infty}^{E_V}[1-F(E)]N(E)\,dE \cong N_V\, e^{-(E_F-E_V)/kT}=n_i e^{(E_i-E_F)/kT} \qquad (9.9)$$

حيث N_C و N_V هما الكثافتان الفعالتان للحالات في نطاقي الموصلية والتكافؤ، و E_i هو مستوى الطاقة الجوهري المقابل لمستوى فيرمي في نصف الموصل الجوهري. من المعادلتين (8.9) و (9.9) يمكن البرهان بسهولة على أن $np=n_i^2$. وفي أنصاف الموصلات التي من النوع n، يقع مستوى فيرمي فوق منتصف فجوة نطاق الطاقة E_i، وفي أنصاف الموصلات التي من النوع p *يقع* E_F في النصف السفلي من فجوة نطاق الطاقة.

ويمكن التعبير عن الموصلية النوعية σ (Conductivity) لأنصاف الموصلات بوصفها دالة لتركيزي الإلكترونات والثقوب وحركية الحاملات (Carrier mobility):

$$\sigma=1/\rho=q\,\mu_n n+q\,\mu_p p \qquad (10.9)$$

حيث ρ هي المقاومة النوعية، و q هي شحنة الإلكترون، و μ_n و μ_p هما حركيتَا الإلكترونات والثقوب. بإضافة الشوائب إلى السليكون يمكن تغيير موصليته على مجال

واسع جداً، وهذه هي الخاصية الأساسية لأنصاف الموصلات الهامة لعمل الترانزستورات المصنوعة منها، وفقاً لما سوف نناقشه لاحقاً. وتساوي حركية الإلكترونات عادة 2-2.5 ضعفاً من حركية الثقوب. وهذا يعني أن الترانزستورات التي يتكوَّن فيها التيار من إلكترونات سوف تكون أسرع من تلك التي يتكوَّن فيها التيار من الثقوب. والحركية هي دالة لكل من مستوى الإشابة ودرجة الحرارة. فكلما كانت درجة الحرارة وتركيز الإشابة أعلى، انخفضت الحركية بسبب التصادمات المتزايدة لحاملات الشحنة مع الذرات.

ومن الجوانب المثيرة للاهتمام مفعول الانفعال المرن (Elastic strain) في حركية الشحنات المتحركة[14]. وقد استُعملت هذه الظاهرة في الآونة الأخيرة لزيادة سرعة ترانزستورات المفعول المجالي FET. بزرع الجرمانيوم في السليكون، تتوسع شبكة السبيكة $Si_{1-x}Ge_x$ في مستوى السطح مقارنة بشبكة بلورة السليكون النقي. وبتنمية غشاء رقيق أحادي البلورة (بالتنمية البلورية المنتظمة) على السبيكة $Si_{1-x}Ge_x$ ($x = 0.25 - 0.3$)، تتوسع شبكة السليكون بنحو 1.2%، وهذا كاف لزيادة الحركية زيادة كبيرة. وقد نُشرت تقارير عن زيادة حركية الإلكترونات بما يصل حتى 110%، وزيادة حركية الثقوب بما يصل حتى 45% في ترانزستورات MOS من النوعين n و p[15].

4.9 بنية وعمل الترانزستور MOS

Structure and operation of a MOS Transistor

كان ترانزستور المفعول المجالي FET ذا نصف الموصل والأكسيد والمعدن MOS المطيَّة الرئيسية لصناعة أنصاف الموصلات. فبنيته الأساسية بسيطة من حيث المفهوم، وهذا هو سبب صنع الأغلبية الساحقة من الدارات المتكاملة باستعمال ترانزستورات MOSFET. يتألف عنصر الترانزستور MOS الفعال من مكثف الـ MOS التي سوف نناقش عملها باختصار في المقطع التالي.

1.4.9 المكثف MOS — MOS Capacitor

يبيِّن الشكل 15.9–أ مقطعاً عرضانياً لمكثف MOS. يتألَّف الإلكترود العلوي من موصل يمكن أن يكون معدناً من قبيل الألمنيوم، أو يمكن أن يكون سليكوناً متعدداً أو سيليسيداً مشوباً. ويتألف العازل عادة من الـ SiO_2، إلا أنه يمكن أن يكون من الـ Si_3N_4

أو الأوكسينيتريد أو أي مادة شديدة العزل الكهربائي. ويتألف الإلكترود السفلي من نصف موصل. ونصف الموصل هذا هو ما يجعل مكثف الـــ MOS مختلفة عن المكثف المعهودة ذات الصفيحتين المتوازيتين. ويبيِّن الشكل 15.9−ب مخطط نطاق الطاقة عبر بنية المعدن والأكسيد والسليكون. في هذا المخطط، تكون طاقة الإلكترونات موجبة باتجاه الأعلى، ويكون الكمون موجباً باتجاه الأسفل. لاحظ أن مستوى فيرمي E_F يقع في النصف السفلي من فجوة نطاق الطاقة في حالة سليكون النوع *p*. يُسمى الرمز ϕ_F أحياناً بكمون فيرمي Fermi Potential، ويُعرَّف بأنه فرق الفولتية بين المستوى الجوهري ومستوى فيرمي. ويمكن تحديد هذه الفولتية من المعادلتين (8.9) و (9.9)، بافتراض أن $p \cong N_A$:

$$\phi_F = \pm(E_i - E_F)/q = \frac{kT}{q}\ln\left(\frac{N_B}{n_i}\right) \qquad (11.9)$$

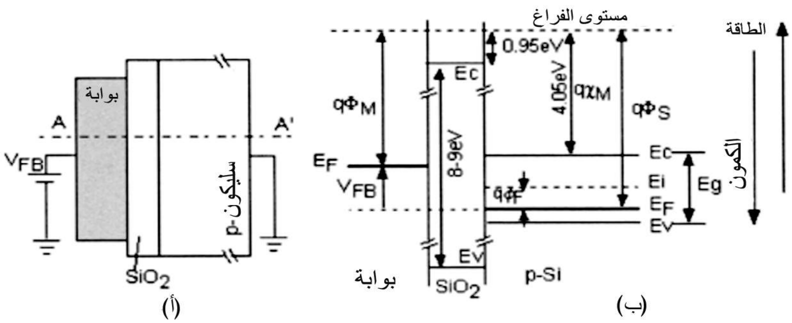
حيث N_B هو تركيز شوائب الركيزة. في حالة مادة من النوع *p*، $N_B = N_A$، وفي حالة مادة النوع *n*، $N_B = N_D$. ويكون كمون فيرمي موجباً لسليكون النوع *p*، وسالباً للنوع *n*. وعندما يساوي مستوى إشابة الركيزة $N_A = 10^{17}\,\text{cm}^{-3}$، يساوي كمون فيرمي 0.41 V+ عند درجة حرارة الغرفة.

ووفقاً لما يمكن ملاحظته من الشكل 15.9−ب، تكون فجوة نطاق الطاقة في ثاني أكسيد السليكون أكبر كثيراً (8-9 eV) من تلك التي للسليكون (1.12 eV)، وهذا هو المتوقَّع من عازل جيد. يسمى الفرق بين مستوى الفراغ ومستوى فيرمي دالة الشغل(*) Work function. يمكن استنتاج قيمة دالة الشغل $q\Phi_S$ للسليكون من الشكل 15.9−ب وكتابتها بالصيغة التالية:

$$\Phi_S = \chi + \frac{E_G}{2q} + \phi_F \qquad (12.9)$$

حيث تسمى الكمية $q\chi$ أُلفة الإلكترونات (Electron affinity) وتساوي الطاقة التي على إلكترون في أسفل نطاق الموصلية أن يحصل عليها لينفصل بسهولة عن البلورة. يسمى دالة شغل البوابة المعدنية $q\Phi_M$، وتساوي دالة شغل بوابة الألمنيوم 4.1 eV.

(*) دالة الشغل هي كمية الطاقة الدنيا اللازمة لإبعاد إلكترون من سطح جسم صلب (معدن عادة) (المترجم).

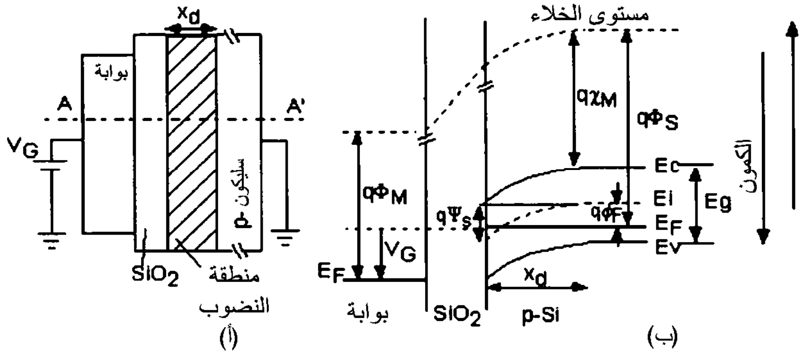


الشكل 15.9 مخطط مقطعي لمكثف MOS؛ مخطط نطاق طاقة (ليس على المقياس) لمكثف MOS ضمن شروط نطاق مستوٍ على طول المقطع 'AA.

لشرح سلوك المكثف MOS، سوف نغيِّر الفولتية V_G المطبقة عليها من قيمة سالبة إلى قيمة موجبة. تحرِّض الفولتية السالبة المطبقة على البوابة مجالاً كهربائياً في العازل يجذب الشحنات الموجبة عند السطح البيني بين نصف الموصل والعازل. وتلك الشحنات هي الحاملات الأغلبية، أي الثقوب التي سوف تتوضَّع على السطح. وعندما تصبح الفولتية V_G موجبة قليلاً، يطرد المجال الكهربائي المتحرِّض الثقوب من منطقة السطح، فيؤدي ذلك إلى نشوء منطقة نضوب Depletion region بالقرب من السطح، وفقاً للمبين في الشكل 16.9. من المفيد إلقاء نظرة على مخطط نطاق الطاقة الموافق لذلك بالقرب من سطح السليكون. يمكن حساب عرض منطقة النضوب x_d بحل معادلة بواسان الذي يعطي[16]:

$$x_d = \sqrt{\frac{2\varepsilon_{Si}\left|\Psi_S\right|}{qN_B}} \qquad (13.9)$$

حيث ε_{Si} هو ثابت العازل الكهربائي للسليكون (ويساوي 1.04×10^{-12} F/cm)، و Ψ_S هو كمون السطح المعرَّف بأنه انحناء نطاق الطاقة (Energy band bending) وفقاً للمبين في الشكل 16.9– ب، و N_B هو تركيز إشابة الركيزة. لاحظ أن عرض منطقة النضوب يضيق عندما يزداد مستوى الإشابة.



الشكل 16.9 مكثف MOS منضَّبة: (أ) مقطع عرضاني و(ب) مخطط نطاق الطاقة على طول المقطع العرضي 'AA.

عندما نزيد كمون البوابة باستمرار، يزداد انحناء منحنى الطاقة نحو الأسفل. وعند نقطة معينة يصبح كمون السطح Ψs مساوياً لـــ $2\phi_F$. ومن المعادلتين (8.9) و (9.9) نجد أن تركيز الإلكترونات عند السطح حينئذ يساوي تركيز الثقوب في الركيزة. نسمي هذه النقطة بداية الانعكاس (Onset of inversion). وتُسمى فولتية البوابة الموافق لها فولتية العتبة V_T. وتؤدي زيادة فولتية البوابة إلى ما فوق فولتية العتبة إلى زيادة سريعة في عدد الإلكترونات في طبقة الانعكاس (Inversion layer) دون زيادة ملحوظة في كمون السطح، وذلك بسبب العلاقة الأسِّية لتركيز الإلكترونات بكمون السطح وفق المعادلة (8.9). ويمكننا الافتراض أنه عندما نصل إلى الانعكاس، فإن قيمة كمون السطح Ψs سوف تبقى مساوية $2\phi_F$. وهذا ينطوي على أن عرض المنطقة المنضَّبة قد وصل إلى حده الأقصى الذي يساوى:

$$x_{d\,\max} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_{\mathrm{Si}}\, 2\left|\phi_F\right|}{qN_B}} = \sqrt{\frac{4\varepsilon_{\mathrm{Si}} kT\, \ln(N_B/n_i)}{q^2 N_B}} \qquad (14.9)$$

وتُعطى شحنة وحدة المساحة في المنطقة المنضَّبة بـــ:

$$Q_D = \mp q\, N_B\, x_d \qquad (15.9)$$

تخص الإشارة السالبة النوع p، وتخص الإشارة الموجبة النوع n لأن المتقبلات المتأينة سالبة والمانحات المتأينة موجبة. إن أحد الموسطات التقانية الهامة لمكثف وترانزستور الـــ MOS هو فولتية العتبة V_T. تساوي فولتية العتبة فولتية البوابة عند نقطة الوصول إلى انعكاس قوي. حينئذ يمكننا كتابة فولتية البوابة V_G باستعمال مخطط الشكل 16.9–ب:

$$V_G = \Phi_M + V_{ox} + \Psi_S - \Phi_S \qquad (16.9)$$

والفولتية الهابطة على طول العازل V_{ox} هي دالة للشحنة Q_D في الطبقة المنضَّبة ولشحنة الأكسيد Q_{ox}. أما شحنة الأكسيد فهي نتيجة للشوائب والعيوب الموجودة في العازل. سوف نفترض أن Q_{ox} هي الشحنة المكافئة المتوضعة عند السطح البيني بين العازل والسليكون. وتنشأ هذه الشحنات نتيجة لعدم مثالية الأكسيد، وهي غالباً ما تؤدي دوراً رئيسياً في عمل ترانزستورات الـــ MOS ووثوقيتها. يمكن تقسيم شحنات الأكسيد إلى شحنات متحركة وشحنات محتجزة في الأكسيد وشحنات أكسيد ثابتة وشحنات محتجزة في السطح البيني. ويجب أن تساوي كثافة شحنة العيوب في طبقات الـــ SiO_2 العالي الجودة نحو $10^{10}\ \mathrm{cm}^{2}$ أو أقل. وعند بداية الانعكاس، يكون كمون السطح Ψs مساوياً لـــ $2\phi_F$. وهذا ما يسمح لنا بكتابة فولتية العتبة V_T كما يلي:

$$\begin{aligned} V_T &= \Phi_M - \Phi_S + 2\phi_F - Q_{ox}/C_{ox} - Q_D/C_{ox} \\ &= \Phi_{MS} - Q_{ox}/C_{ox} + 2\phi_F - Q_D/C_{ox} \\ &= V_{FB} + 2\phi_F - Q_D/C_{ox} \qquad (17.9) \end{aligned}$$

حيث Φ_{MS} هو فرق دالة الشغل بين مادتي البوابة والركيزة، و V_{FB} هو ما تسمى فولتية النطاق المسطَّح flat band voltage. إن التحكُّم بفولتية العتبة هام جداً لتحقيق عمل جيد. لاحظ أن فولتية العتبة هي دالة لمستوى الإشابة من خلال الشحنة في منطقة النضوب Q_D، وإلى حد أقل، من خلال كمون فيرمي $2\phi_F$. وتؤدي مادة البوابة أيضاً دوراً من خلال دالة الشغل Φ_M. أما مواد البوابة الشائعة الاستعمال فهي سليكون متعدد عالي الإشابة من النوع n في ترانزستورات الـــ NMOS، والنوع p في ترانزستورات الـــ PMOS. ويمكن ضبط فولتية العتبة بالزرع الأيوني بالقرب من السطح البيني بين السليكون والأكسيد. ويمكن

نمذجة ذلك بإضافة حدّ Q_{Impl}/C_{ox} في علاقة فولتية العتبة. ويؤدي تطبيق فولتية بوابة V_G أكبر من فولتية العتبة إلى تكوُّن حاملات أقلية عند السطح. حينئذ تعطى شحنة وحدة المساحة في طبقة الانعكاس بـــ:

$$Q_n = -C_{ox}(V_G - V_T) \qquad (18.9)$$

2.4.9 الترانزستور MOS — MOS Transistor

يتكوَّن ترانزستور المفعول المجالي المصنوع من المعدن والأكسيد والسليكون (MOSFET) من المكثف MOS المذكور آنفاً، ومن دَيودين متجاورين يسمَّيان المصدر Source والمصرف Drain. ويبين الشكل 17.9 مخططاً بيانياً له. توجد في هذا الترانزستور أربعة أطراف هي البوابة والمصدر والمصرف والركيزة. وتسمى المنطقة الواقعة تحت بوابة الـــ MOS قناة الترانزستور.

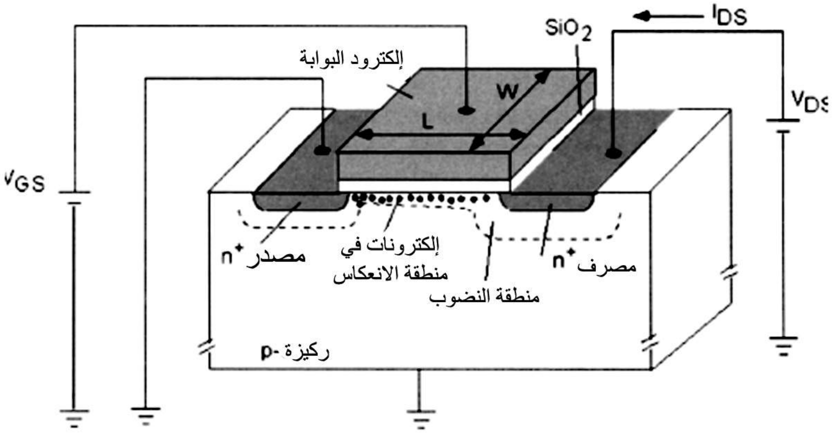
1.2.4.9 ترانزستور القناة الطويلة ومميزات التيار–الفولتية في الانعكاس القوي

Long Channel Transistor and I-V Characteristics in Stong Inversion

وفقاً لما ناقشناه في المقطع السابق، تحدِّد الفولتية المطبقة على بوابة المكثف MOS مقدار الشحنات المتحركة في طبقة الانعكاس. وعند استعمال ركيزة من النوع *p*، فإن شحنة الانعكاس، التي تسمى أيضاً شحنة القناة، تتألف من إلكترونات. لذا يوصف هذا الترانزستور بأنه من النوع *n* (NMOS). وعلى نحو مشابه، يتألف ترانزستور النوع *p* (PMOS) من ركيزة من النوع *n*، وتمثل فيه الثقوب شحنات طبقة الانعكاس. ويمكن شرح طريقة عمل الترانزستور وفقاً لما يلي. لنفترض أننا وصلنا كلاً من الركيزة والمصدر مع الطرف الأرضي، وفق المبيَّن في الشكل 17.9. عندما نطبق فولتية بوابة V_{GS} بين البوابة والركيزة أكبر من فولتية العتبة V_T، تتكوَّن طبقة انعكاس. وخلافاً لمكثف الـــ MOS، حيث تأتي شحنات طبقة الانعكاس من الركيزة بواسطة التوليد الحراري للحاملات الأقلية، تأتي إلكترونات قناة الترانزستور من المصدر المجاور n^+. ويكون الدَّيود المكوَّن من المصدر والركيزة منحازاً أمامياً قليلاً Forward biased عند السطح بالقرب من منطقة القناة. ونظراً إلى وجود كثير من الإلكترونات في المصدر، سوف تتكوَّن طبقة الانعكاس

بسرعة كبيرة. أما مقدار الشحنات فهو معطى بالعلاقة 18.9 المكررة فيما يلي بعد الاستعاضة عن فولتية البوابة بالفولتية V_{GS} بين البوابة والمصدر:

$$Q_n = -\, C_{ox}\,(V_{GS} - V_T) \qquad (19.9)$$

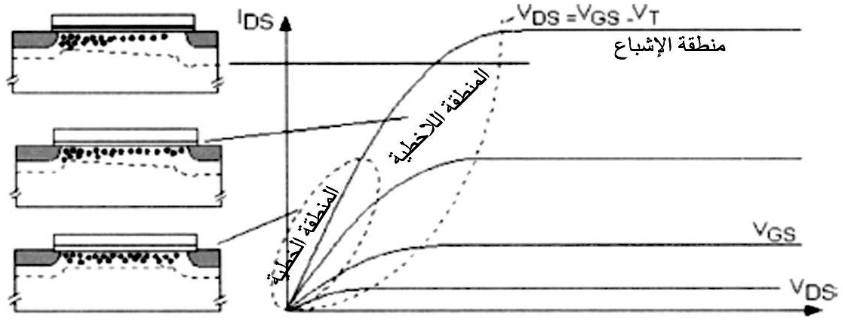


الشكل 17.9 رسم توضيحي لترانزستور MOSFET من النوع n.

إذا طبقنا الآن فولتية موجبة V_{DS} على المصدر، تدفقت الإلكترونات الموجودة تحت البوابة نحو المصرف الموجب. وفي مقابل كل إلكترون يؤخذ من تحت منطقة البوابة، يأتي آخر من المصدر، فيؤدي ذلك إلى تدفق تيار من المصرف إلى المصدر (تتدفق الإلكترونات من المصدر إلى المصرف) وفقاً للمبيَّن في الشكل 18.9. وعندما تكون الفولتية V_{DS} صغيرة، يمكننا اعتبار أن منطقة القناة ذات مقاومة خطية مقدارها دالة لمقدار الشحنات المتحركة فيها، ولذا تكون دالة خطية للفولتية بين البوابة والمصدر V_{DS} الذي يعطى بالمعادلة 20.9:

$$I_{DS} = \mu_n\, C_{ox}\, \frac{W}{L}\, (V_{GS} - V_T)\, V_{DS} \qquad (V_{GS} >> V_{DS}) \qquad (20.9)$$

حيث μ_n هي حركية الإلكترونات الفعالة عند السطح، و C_{ox} هي سعة وحدة المساحة من مكثف الأكسيد، و W/L نسبة عرض القناة إلى طولها (الشكل 17.9).



الشكل 18.9 تدفق التيار في الترانزستور NMOS موضحاً مناطق العمل الثلاث (المنطقة الخطية والمنطقة اللاخطية ومنطقة التشبع).

وإذا تابعنا تجاربنا مع زيادة فولتية المصرف، فإن تركيز الإلكترونات في منطقة القناة لن يبقى متجانساً. ويمكن فهم ذلك بسهولة على النحو التالي. تحدِّد الفولتية V_{GS} بالقرب من منطقة المصدر مقدار الشحنة، أما بالقرب من منطقة المصرف فإن الفولتية V_{GD} تحدِّد مقدار الشحنة في القناة. ونظراً إلى أن $V_{GD} = V_{GS} - V_{DS} < V_{GS}$، فإن مقدار الشحنة بالقرب من طرف المصرف من القناة سوف يتناقص مقارنة بتلك التي بالقرب من المصدر. ويؤدي ذلك إلى ثبات التيار بوصفه دالة لفولتية المصرف وفق المبين في الشكل 18.9. وبافتراض تقريب متدرِّج للقناة، يمكن استخراج نموذج من المرتبة الأولى لتدفق التيار[13،16]، ويمكن التعبير عن التيار في المنطقة اللاخطية بـــ:

$$I_{DS} = \mu_n C_{ox} \frac{W}{L}((V_{GS}-V_T)V_{DS} - m\frac{V_{DS}^2}{2}) \text{ for } (V_{GS} - V_T > V_{DS}) \quad (21.9)$$

حيث m هو معامل مفعول الجسم(*) Body effect coefficient ويعطى بـــ:

$$m = 1 + \frac{C_{d\max}}{C_{ox}} = 1 + \frac{\varepsilon_{\text{Si}} t_{ox}}{\varepsilon_{ox} x_{d\max}} = 1 + \frac{1}{C_{ox}}\sqrt{\frac{\varepsilon_{\text{Si}} q N_B}{4|\phi_F|}} \quad (22.9)$$

(*) يُعبِّر مفعول الجسم (أي مفعول الركيزة) عن تغيرات فولتية العتبة الناجمة عن فولتية الركيزة (المترجم).

تعتمد قيمة m على مستوى إشابة الركيزة وعلى سماكة الأكسيد t_{ox}، إلا أنها يجب أن تكون قريبة من 1 قدر الإمكان. أما قيمه الشائعة فتقع بين 1.1 و 1.5. وإذا تابعنا زيادة فولتية المصرف، وصلنا إلى نقطة تنعدم عندها شحنة القناة بالقرب من المصرف. حينئذ تعطى الشحنة على طول القناة بـــ:

$$Q_n = -C_{ox}(V_{GS} - V_T - mV) \qquad (23.9)$$

حيث تتغير فولتية القناة V من 0 V بالقرب من المصدر حتى V_{DS} بالقرب من المصرف. وبزيادة فولتية المصرف، تنعدم شحنة الانعكاس بالقرب من المصرف عندما تصبح فولتية المصرف $V = V_{DS} = V_{DSat} = (V_{GS}-V_T)/m$، ونقول حينئذ إن القناة قد اختنقت وينتقل الترانزستور إلى حالة التشبع. ويصبح التيار من حيث الجوهر مستقلاً عن فولتية المصرف في هذه المنطقة وفق المبين في الشكل 18.9. بالتعويض عن V_{DS} بـــ $(V_{GS} - V_T)/m$ في المعادلة (21.9)، نجد أن التيار في حالة التشبع يساوي:

$$I_{DS} = \mu_n C_{ox} \frac{W}{L} \frac{(V_{GS} - V_T)^2}{2m} \qquad (24.9)$$

حيث تمثِّل الفولتية $V_{DS} > (V_{GS} - V_T)/m$ منطقة التشبع.

لكن حين جعل طول البوابة L صغيراً، لا يبقى مفعول فولتية المصرف مهملاً، وتؤدي زيادة فولتية المصرف إلى زيادة طبقة المصرف المنضَّبة وتتسبب في تحجيم طول البوابة الفعال. ونظراً إلى أن التيار متناسب مع W/L_{eff}، يزداد التيار مع V_{DS}. وبنمذجة ذلك بمعامل تعديل طول القناة λ، تصبح عبارة تيار المصرف:

$$I_{DS} = \mu_n C_{ox} \frac{W}{L} \frac{(V_{GS} - V_T)^2}{2m} (1 + \lambda V_{DS}) \qquad (25.9)$$

تقوم معادلتا التيار والفولتية السابقتان على نماذج من المرتبة الأولى صالحة لترانزستورات ذات قناة طويلة فقط. أما فيما يخص الترانزستورات ذات المقاسات الصغيرة فيجب أخذ مفاعيل أخرى في الحسبان. حينئذ يصبح النموذج شديد التعقيد لأن معاملاته تقوم في كثير من الحالات على التطابق مع خواص الترانزستور المميزة المقاسة.

عندما ناقشنا فولتية العتبة في المكثف MOS، افترضنا أن الركيزة مؤرَّضة. لكن في الترانزستور MOS، يكون كمونا الركيزة والمصدر مختلفين. ونتيجة لهبوط الفولتية V_{SB} بين المصدر والركيزة، سوف تزداد الفولتية على طول المنطقة المنضَّبة في أثناء الانعكاس من $2\phi_F$ إلى $2\phi_F + V_{SB}$، وهذا يؤثر في فولتية العتبة من خلال تغيُّرات شحنة المنطقة المنضَّبة Q_D:

$$Q_D = \mp q N_B x_d = \mp\sqrt{2q\varepsilon_{\text{Si}} N_B (2|\phi_F| \pm V_{SB})} \qquad (26.9)$$

وتساوي فولتية العتبة V_T:

$$V_T(V_{SB}) = V_{FB} + 2\phi_F \pm \frac{\sqrt{2q\varepsilon_{\text{Si}} N_B (2|\phi_F| \pm V_{SB})}}{C_{ox}}$$

$$V_T(V_{SB}) = V_{VT}(0) + \gamma\left[\sqrt{(2|\phi_F| \pm V_{SB})} - \sqrt{2|\phi_F|}\,\right] \qquad (27.9)$$

$$\gamma = \pm\frac{\sqrt{2q\varepsilon_{\text{Si}} N_B}}{C_{ox}}$$

حيث تنطبق الإشارة العليا على الترانزستورات NMOS، وتنطبق الإشارات السفلى على الترانزستورات PMOS. يدعى هذا المفعول *بمفعول الجسم* أو مفعول انحياز الركيزة. ويرتبط المعامل γ بالمعامل m المعرّف في المعادلة (22.9). لاحظ أن فولتية العتبة يصبح في حالة الـــ NMOS أكثر إيجابية مع V_{SB}، وأنه يصبح أشد سلبية مع V_{SB} في حالة الـــ PMOS. وكلما كان معامل مفعول الجسم γ أو تركيز إشابة الركيزة أكبر، كان مفعول الفولتية بين المصدر والركيزة أكبر. ونظراً إلى أن مفعول الجسم يزيد فولتية العتبة، تكون قيم γ الصغيرة هي المفضلة.

2.2.4.9 خصائص مميزة ما دون العتبة Subthreshold characteristics

لقد افترضنا في المناقشة السابقة أن تيار المصرف ينعدم عندما تصبح فولتية البوابة V_{GS} أصغر من فولتية العتبة V_T أو مساوياً له. إلا أن الانتقال بين حالتي الفصل

والوصل للترانزستور لا يحصل فجأة بل هناك منطقة انتقالية تسمى منطقة *الانعكاس الضعيف* Weak inversion، تنشأ عندما تبدأ الحاملات الأقلية المتحركة بالتراكم عند السطح البيني بين السليكون والأكسيد. وتؤدي هذه الإلكترونات المتحركة (في الترانزستور NMOS) إلى نشوء تيار انتشار[*] Diffusion current. ويعتمد تركيز الإلكترونات في الانعكاس الضعيف على كمون السطح Ψ_s أسِّياً وفقاً للمعادلة (8.9). ويمكننا أيضاً توقع أن تيار المصرف ستكون دالة أسِّية لفولتية البوابة عندما يكون الترانزستور في حالة الانعكاس الضعيف. ويعطى التيار في الانعكاس الضعيف بـــ:

$$I_{DS} = \mu_n C_{ox} \frac{W}{L}(m\text{-}1)\left(\frac{kT}{q}\right)^2 e^{\frac{q(V_G - V_T)}{mkT}} \left(1\text{-}e^{\frac{-qV_{DS}}{kT}}\right) \qquad (28.9)$$

وعندما تكون الفولتية بين المصرف والمصدر أكبر من kT/q بعدة مرات، يكون الترانزستور في حالة إشباع، وتصبح العلاقة بين التيار والفولتية:

$$I_{DS} = \mu_n C_{ox} \frac{W}{L}(m\text{-}1)\left(\frac{kT}{2}\right)^2 e^{\frac{q(V_G - V_T)}{mkT}} = I_0 e^{\frac{q(V_G - V_T)}{mkT}} \qquad (29.9)$$

ويعرَّف الميل S فيما دون العتبة بأنه فولتية البوابة اللازم لتغيير تيار المصرف بعقد واحد (أي بعشر مرات). ومن المعادلة السابقة نجد أن الميل يساوي:

$$S = mkT/q \cdot \ln 10 = 2.3mkT/q = 2.3\, kT(1+ C_d/C_{ox})\, /q \qquad (30.9)$$

يساوي الميل S فيما دون العتبة عادة ما بين 60 mV و 100 mV لكل زيادة في التيار تساوي 10 أضعاف، وذلك تبعاً لقيمة m. ويُعدُّ الميل معاملاً هاماً من معاملات الترانزستور لأنه يعبِّر عن السهولة التي يمكن بها للترانزستور أن ينتقل إلى حالة الفصل. ويدل العامل $(1+C_d /C_{ox})$ على نسبة فولتية البوابة V_{GS} التي تتحدَّد الشحنة عند السطح البيني بين السليكون والأكسيد. فكلما كان الميل أصغر، كان فولتية البوابة أكثر فعالية في التحكُّم في تدفق التيار. من الجدير بالملاحظة هنا أن القيمة الفعلية للميل فيما دون العتبة

---

[*] تيار الانتشار هو التيار الناجم عن حركة حوامل الشحنة بسبب عدم تجانس توزُّعها، أي عن إعادة توزُّع الشحنات لبلوغ حالة التجانس، لا عن تأثير حقول خارجية (المترجم).

يمكن أن تكون أكبر قليلاً من تلك المعطاة في المعادلة (30.9) نتيجة لوجود حالات للسطح البيني. وتُمكِن نمذجة مفاعيل هذه الحالات بمكثف C_{it} متفرعة مع مكثف المنطقة المنضَّبة C_d.

5.9 تحجيم أبعاد الترانزستور Scaling of transistor dimensions

مع مرور الزمن، قُلِّصت أبعاد الترانزستور من نحو 50 µm في أواخر ستينيات القرن الماضي حتى سلَّم المقاسات النانوية في التقانة الحالية. وكانت الحوافز الأساسية لتحجيم الأبعاد زيادة كثافة الترانزستورات ضمن مساحة محددة، وزيادة سرعة العمل، وانخفاض تكلفة الوظيفة الواحدة. وكانت النتيجة أن أصبحت المنظومة على رقاقة (Systems on a chip SOC) حقيقة واقعة في تقانة هذه الأيام[17]. حين تحجيم أبعاد الترانزستور يجب ضمان عدم تغيُّر خواصه وعدم تدنّي وثوقيته. وقد تحقَّق ذلك بواسطة مجموعة من الإجراءات التي عُرِفت بإجراءات تحجيم الأبعاد المتناسب (Scaling). والمقصود بذلك تحجيم كلٍّ من الأبعاد الأفقية والعمودية بنفس العامل. لنفترض أن عامل التحجيم هو α. فإلى جانب تحجيم طول وعرض البوابة، يجب أيضاً تحجيم الأبعاد الرأسية التي من قبيل سماكة الأكسيد t_{ox} وعرض منطقة النضوب x_d. يمكن تحجيم x_d بزيادة مستوى إشابة الركيزة N_B و/أو تخفيض الفولتية. لنفرض أن تخفيض الفولتية يحصل بنفس العامل كالأبعاد. حينئذ نسمي ذلك بتحجيم عند مجال ثابت (Constant-field scaling). ووفقاً للعلاقة (13.9) التي تعطي x_d، تجب زيادة مستوى الإشابة بنفس العامل α للحفاظ على عرض منطقة نضوب ثابت، بافتراض تخفيض الفولتية بنفس العامل. حينئذ يمكننا تحديد مفاعيل التحجيم في التيار وتأخير الانتشار (أو الثابت الزمني) (Propagation delay) واستهلاك الطاقة. وفقاً للمعادلة (24.9)، تنخفض قيمة التيار بمقدار α مرة. وتنخفض قيمة السعة بنفس العامل أيضاً. وهذا يعني أن تأخير الانتشار، الذي يتناسب مع[(*)] CV/I، سوف يقل بمقدار α مرة. أما القدرة الكلية المستهلكة، التي تتناسب مع حاصل ضرب الفولتية بالتيار، فسوف تقل بمقدار α^2 مرة. ومن ناحية أخرى، تبقى القدرة المستهلكة في وحدة المساحة ثابتة. يُعطي الجدول 1.9 نتائج تحجيم الترانزستور.

(*) C هي السعة، و V هي الفولتية، و I هو التيار، و CV/I = CR هو الثابت الزمني المتكوِّن من السعة C والمقاومة V/I (المترجم).

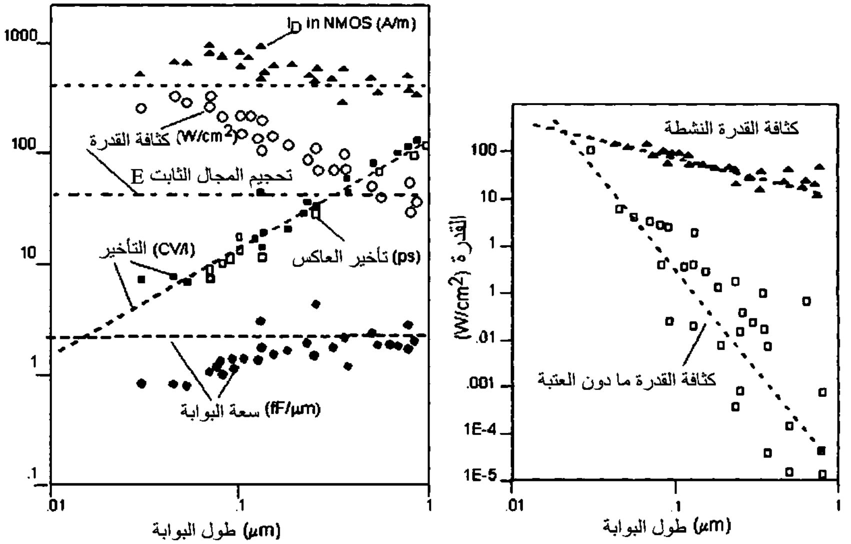
الجدول 1.9 تحجيم الترانزستور بافتراض أنه ذو قناة طويلة

السمة التحجيم	المجال الثابت	الفولتية الثابتة	التحجيم العام
	عامل التحجيم		
أبعاد الترانزستور (t_{ox}، L، W،x_j)	1/α	1/α	1/α
الفولتية	1/α	1	k/α
تركيز الإشابة (N_B)	α	α	kα
المجال الكهربائي	1	α	k
السعة ($C = \varepsilon A/t$)	1/α	1/α	1/α
التيار (I)	1/α	α	k^2/α
التيار لعرض البوابة (I/W)	1	α^2	k^2
تأخير الانتشار (CV/I)	1/α	$1/\alpha^2$	1/kα
القدرة المستهلكة ($P = IV$)	$1/\alpha^2$	α	k^3/α^2
كثافة القدرة (P/A)	1	α^3	k^3

وهناك طريقة تحجيم أخرى بديلة هي التحجيم مع إبقاء الفولتية ثابتة. وميزة هذه الطريقة هي تقليل تأخير الدارة الذي يتقلَّص متناسباً مع مربَّع معامل التحجيم. أما العيب الرئيسي لهذه الطريقة فيتجلى في الحقول الكهربائية القوية التي يمكن أن تؤدي إلى مشاكل في وثوقية الترانزستورات. لذا يُتَّبع غالباً نهج يقع بين التحجيم مع فولتية ثابت والتحجيم مع مجال ثابت، ويسمى هذا النهج بالتحجيم المعمَّم (Generalized scaling). ويُفعَل ذلك لأمثَلة سرعة الترانزستور واستهلاكه للطاقة ووثوقيته. أما معاملات التحجيم لمختلف طرائق التحجيم فهي معطاة في الجدول 1.9، بافتراض أن الترانزستور لا يعاني تشبُّع السرعة، وأنه يعمل بانعكاس قوي.

يبيّن الشكل 4.9 أنماط تحجيم السمات الاسمية وطول البوابة الفيزيائي للترانزستور في دارات السرعات العالية. ووفقاً لما يمكن مشاهدته في الشكل، فقد أصبح تحجيم طول بوابة الترانزستور أكثر شيوعاً منذ أواسط تسعينيات القرن الماضي من تحجيم الأشكال في ذاكرات النفاذ العشوائي الديناميكية (DRAMs)، وهذا مؤشِّر إلى أن المعالجات الصغرية كانت هي

القوة المحرِّكة لتقانة أنصاف الموصلات. يوضح الشكل 19.9-أ توجُّهات تحجيم التأخير وكثافة القدرة وتدفق التيار لوحدة عرض البوابة الشائعة في الصناعة، إضافة إلى التوجُّه المتوقَّع للتحجيم مع مجال ثابت (الخطوط المتقطعة)[18]. وخضع التأخير تقريباً إلى قانون التحجيم عند المجال الثابت، أما كثافة القدرة فازدادت بسرعة ملحوظة، ويعود ذلك في المقام الأول إلى أن وحدة التغذية لم تُصغَّر بنفس نسبة تحجيم طول البوابة. وازداد تدفق التيار أيضاً بأكثر مما تُنبِّئ به في تحجيم عند مجال ثابت، في حين أن سعة البوابة تناقصت بأكثر مما كان متوقعاً. ويعود ذلك جزئياً إلى أن تحجيم طول البوابة كان أشد من تحجيم سماكة الأكسيد، وإلى التحجيم الجزئي لوحدة التغذية أيضاً.



الشكل 19.9 توجُّهات التحجيم لدى الصناعة (النقاط) مقارنة بتوجُّهات التحجيم مع مجال ثابت (الخطوط المتقطعة): (أ) التيار لوحدة عرض البوابة والتأخير وسعة البوابة؛ (ب) كثافتا القدرة الفعالة وقدرة ما دون العتبة بوصفهما دالتين لطول البوابة. (من المرجع 18، بعد موافقة IBM. من غير المسموح استعمال هذه البيانات من دون استئذان).

ومع نشوء تطبيقات الحوسبة المتنقلة وازدياد كثافة المُكامَلة، ازدادت الحاجة إلى ترانزستورات منخفضة استهلاك الطاقة، وإلى تصاميم دارات ذات كفاءة عالية، ازدياداً كبيراً. يُري الجدول 1.9 أن كثافة القدرة تزداد بنسبة α^3 في التحجيم عند فولتية ثابتة، وبنسبة k^3 في طريقة التحجيم المعمَّم. وقد تجلت هذه المشكلة على وجه الخصوص في المعالجات الصغرية السريعة التي تستهلك ما يصل إلى 100 W[19]. وإذا استمر هذا التوجُّه

في التحجيم، فإن استهلاك المعالجات الصغرية للطاقة سوف يصبح كبيراً جداً وسوف يقترب من كثافات القدرة الموجودة في المفاعلات النووية! ومن الواضح أن تبديد القدرة سوف يصبح مشكلة أساسية تجب معالجتها. فتحجيم تبديد القدرة الفعالة وقدرة ما دون العتبة من خلال تحسين تقانة أنصاف الموصلات، وخفض فولتية وحدة التغذية، وضبط فولتية العتبة ديناميكياً، وقطع التغذية عن أجزاء الدارة في أثناء عدم عملها، والبنى الجديدة للترانزستورات، والبنيانات ذات الكفاءة العالية وغيرها جميعاً من مواضيع البحث الرئيسية اليوم.

6.9 مفاعيل الأبعاد الصغيرة Small-dimension effects

يتمثَّل هدف التحجيم في ضبط أبعاد الترانزستور بحيث تبقى خصائصه المميزة هي نفسها التي في حالة القناة الطويلة. ومع أن التحجيم النسبي وفر طريقة ناجحة لتحجيم أبعاد التجهيزة من دون تقليل أدائها ووثوقيتها، فإن بعض الموسطات لا تتقلَّص نسبياً على نحو جيد، وهذا ما أدى إلى مشاكل معينة اقترنت بالترانزستورات الصغيرة الأبعاد. ومن تلك المشاكل ازدياد تيار حالة الفصل off-current، ومفاعيل القناة القصيرة والضيقة، وازدياد كثافة التيار والإلكترونات الحارة[16].

1.6.9 تحجيم تيار ما دون العتبة

Scaling of the subthreshold current

عندما ننقل الترانزستور إلى حالة الفصل بجعل فولتية البوابة $V_G = 0$، فإنه لا يقطع التيار كليا، بل ينتقل إلى حالة ما دون العتبة، ويمر تيار ذو شدة معينة، يسمى تيار حالة الفصل، وفقاً لما تعطيه المعادلة (29.9) حينما يكون $V_G = 0$. ونظراً إلى أن السعة C_{ox} تزداد مع التحجيم، يزداد تيار حالة الفصل أو تيار التسريب في حالة ما دون العتبة مع التحجيم أيضاً. يُضاف إلى ذلك أن تبعية تيار التسريب الأسِّية لفولتية العتبة أدت إلى زيادة كثافة القدرة المقترنة بتيار ما دون العتبة أسِّياً مع التحجيم. وبغية الحد من هذه الزيادة في تبديد القدرة، خُفِّضت فولتية العتبة بقدر أقل مما اقتضاه التحجيم عند مجال ثابت. مع ذلك، ووفقاً للتوجُّهات الصناعية، فقد ازدادت كثافة قدرة ما دون العتبة بسرعة أكبر كثيراً من سرعة زيادة كثافة القدرة الفعالة. وما لم يتغير هذا التوجُّه، فإن كثافة قدرة ما دون العتبة ستصبح مساوية لكثافة القدرة الفعالة عندما يصبح طول البوابة 20 nm، وفقاً للشكل 19.9− ب. حتى أن الحالة تزداد سوءاً عند درجات الحرارة العالية، لأن تيار ما دون العتبة يزداد بازدياد درجة الحرارة بسرعة أكبر من ازدياد تبديد الطاقة الفعالة. لقد

طُبِّقت تقنيات من قبيل استعمال مستويين لفولتية العتبة، أو زيادة انحياز الركيزة بغية تخفيض أو زيادة فولتية العتبة (من خلال مفعول الجسم) لتحقيق مقايضة بين تيار التسريب والتأخير، وبين تبديد القدرة الفعالة وغير الفعالة. في تطبيقات القدرة المنخفضة، غالباً ما تجب التضحية بالسرعة باختيار سيرورات ذات قيم أعلى لـــ V_T عالية تؤدي إلى تيار فصل أقل.

2.6.9 الإلكترونات الحارة Hot electrons

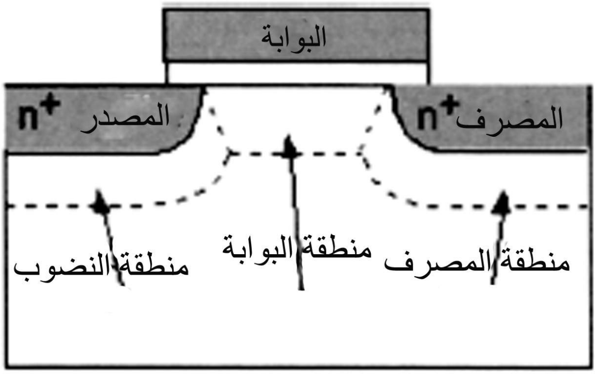
نتيجة لعدم إمكان تقليل تيار ما دون العتبة، فإن التحجيم عند مجال كهربائي ثابت لا يكون مجدياً للدارات ذات السرعة العالية. لذا يزداد المجال الكهربائي عبر القناة في الترانزستور ذي الأبعاد الصغيرة على نحو ملحوظ مقارنة بذاك الموجود في الترانزستورات الطويلة القناة. ويمكن للإلكترون الذي ينتقل من المصدر إلى المصرف أن يكتسب طاقة حركية كافية للانتقال إلى مستويات طاقة أعلى في نطاق الموصلية. تسمى هذه الإلكترونات بالإلكترونات الحارة Hot electrons. وتكتسب بضعة من هذه الإلكترونات طاقة كافية لاجتياز حاجز الطاقة (E = 3.1 eV) بين السليكون والأكسيد (الشكل 15.9). وتتجمَّع أغلبية هذه الإلكترونات عند البوابة، لكن بعضها يُحتَجز داخل الأكسيد. وتزيد هذه الشحنات من شحنة الأكسيد الفعالة Q_{ox} مؤدية إلى زيادة فولتية العتبة V_T. ويزداد أيضاً عدد حالات السطح البيني نتيجة التلف الحاصل فيه، وهذا ما يزيد من قيمة مفعول الجسم m وميل خصائص الفولتية والتيار S فيما دون العتبة. لكن العناية بتصميم موسطات التجهيزة واستعمال مصرف ذي إشابة مخففة يساعدان على تخفيف وطأة هذه المشكلة.

3.6.9 مفاعيل القناة القصيرة وتخفيض الحاجز الناجم عن المصرف
Short-channel effects and drian-induced barrier lowering

تتشارك بوابة الترانزستور ذي القناة القصيرة ومصدره ومصرفه في شحنة المنطقة المنضَّبة. ونتيجة لذلك تقل كمية شحنة تلك المنطقة التي تحدِّد فولتية العتبة في الترانزستورات ذات القناة القصيرة، مسببة تناقص فولتية العتبة مع تناقص طول البوابة. ويوضح الشكل 20.9 أن المنطقة المنضَّبة تحت البوابة تتحدَّد جزئياً بالفولتية المطبَّقة بين المصرف والمصدر.

وعندما يصبح طول البوابة قصيراً جداً مقارنة بعمق وصلة المصدر والمصرف وعرض المنطقة المنضَّبة، قد لا تتمكَّن البوابة من التحكُّم الكامل في الكمون في منطقة

القناة، و تؤثر فولتية المصرف في الفولتية ضمن القناة بالقرب من المصدر. يسمى هذا بتخفيض الحاجز الناجم عن المصرف (Drain-Induced Barrier Lowering DIBL)، وهذا يؤدي إلى تخفيض فولتية العتبة، وزيادة تيار ما دون العتبة مع فولتية المصرف، واندماج منطقتي المصدر والمصرف المنضَّبتين معاً. ويؤدي ذلك الاندماج إلى تيار تسريب كبير مستقل عن فولتية البوابة. بتحجيم المسافة بين منطقة القناة والجسم شبه المحايد إلى حدها الأدنى، يمكن تحجيم مفعول الــ DIBL، وهذا يتطلب عرض تنضيب صغير في الركيزة (وإشابة شديدة للقناة)، ووصلة رقيقة بين المصدر والمصرف، أو زرعاً غير منتظم للشوائب في الاتجاهين الجانبي والرأسي للقناة (زرعاً فائق الرقة والكثافة). إن تخفيض الحاجز الناجم عن المصرف DIBL هو أحد القيود الرئيسية لتحجيم ترانزستورات المفعول المجالي الثنائية البعاد المعهودة.



الشكل 20.9 مقطع عرضاني لــ MOSFET يبيِّن المنطقة المنضَّبة تحت البوابة والمصدر والمصرف. تتبع المنطقة المنضَّبة تحت البوابة جزئيا للمنطقة المنضَّبة التي يحدِّدها المصدر والمصرف، مؤدية إلى مفاعيل القناة القصيرة.

4.6.9 مفاعيل العرض الضيق Narrow-width effects

يمتد عرض منطقة النضوب تحت البوابة في حالة القنوات الضيقة على كامل الاتجاه العرضاني للقناة. ويؤدي ذلك إلى ازدياد فولتية العتبة بسبب ازدياد الشحنة الكلية Q_D في منطقة النضوب (المعادلة 17.9). وعلى غرار حالة مفعول القناة القصيرة، يمكن أيضاً تحجيم مفعول العرض الضيق باستعمال عرض صغير لمنطقة النضوب (أو بإشابة شديدة للركيزة). من ناحية أخرى، تقلِّل مستويات إشابة الركيزة العالية حركية الحاملات في طبقة الانعكاس. لذا أصبحت العناية بهندسة هيئة إشابة الركيزة أساسية لضمان العمل الصحيح للترانزستورات المصغَّرة.

5.6.9 تشبُّع السرعة Velocity saturation

تتناسب زيادة سرعة الحاملات المتحركة طرداً مع شدة المجال الكهربائي. لكن عندما يصبح المجال قوياً ($E = 2\times10^4$ V/cm للإلكترونات)، تفقد الحاملات طاقتها بسرعة وتتناقص حركيتها. وتصل سرعة الجرف (Drift velocity) للحاملات إلى قيمة عظمى v_{sat} تساوي $7\text{-}8\times10^6$ cm/s للإلكترونات و $6\text{-}6\times10^6$ cm/s للثقوب في منطقة القناة. تدعى هذه الظاهرة بتشبُّع السرعة (Velocity saturation). ويحصل تشبُّع السرعة في الترانزستورات ذات القناة القصيرة بسبب المجال الكهربائي الشديد. ونتيجة لذلك، يتوقف ازدياد التيار مع زيادة فولتية المصرف ويصبح مستقلاً عن طول القناة L. وحينئذ، يُعطى تيار المصرف في الترانزستور ذي القناة القصيرة جداً بـــ:

$$I_{D\text{sat}} = C_{ox}\, W\, v_{\text{sat}}(V_{GS} - V_T) \qquad (31.9)$$

وهذا يؤثِّر في طريقة تحجيم الترانزستور لأن التيار مستقل عن طول البوابة ويتبَع خطياً لــ $(V_{GS} - V_T)$. لذا يساوي عامل التحجيم النسبي المعمَّم للتيار في حالة تشبُّع السرعة k/α بدلا من k^2/α (الجدول 1.9).

6.6.9 المقاومة بين المصدر والمصرف Source – drain resistance

يتضمن تحجيم أبعاد الترانزستور أيضاً تحجيم عمق الوصلة. ويسبب ذلك زيادة المقاومة الصفيحية بين المصدر والمصرف. تؤدي هذه المقاومة R_s إلى هبوط فولتية يساوي $R_S\, I_{DS}$ يُقلِّل الفولتية بين البوابة وطرف المصدر الداخلي. ويمكن لهذه المقاومة الطفيلية التسلسلية أن تؤدي إلى تخفيض كبير في تيار الترانزستور ذي القناة الصغيرة. ومن التقنيات المرشَّحة لتحقيق مقاومة صفيحية صغيرة في الوصلات الرقيقة الزرع اللابلوري لتلك الوصلات أو تطريتها ليزرياً.

7.6.9 عدم انتظام الإشابة Doping fluctuations

تصبح كمية الشوائب في منطقة القناة، التي تحدِّد فولتية العتبة، صغيرة جداً في الترانزستورات ذات المقاسات الصغيرة. وتؤدي العشوائية في عدد ومواقع تلك الشوائب إلى اختلافات ملحوظة في فولتية العتبة من ترانزستور إلى آخر[20]. فمثلاً، يحتوي ترانزستور طول بوابته يساوي 100 nm وعرضها يساوي 400 nm على نحو 1000 شائبة في منطقة النضوب. وحين تحجيم طول البوابة إلى 25 nm، يتناقص عدد الشوائب إلى

نحو 120 شائبة. يُعبَّر عن تفاوتات أعداد الشوائب في الترانزستورات المختلفة بالانحراف المعياري لعدد الشوائب، ويساوي ذلك الانحراف في حالة بوابة طولها 25 nm نحو 11 من 120 شائبة، وهو فارق كبير جداً، وله تأثير مباشر في تفاوتات فولتية العتبة من ترانزستور إلى آخر، لأن عدد الشوائب المتأينة يحدِّد قيمة فولتية العتبة. يمكن تقليل هذه التفاوتات بتصميم هيئة (Profile) منحنى الإشابة في منطقة القناة بعناية، على غرار ما يحصل في حالة القناة ذات الإشابة المتقهقرة (Retrograde-doping). تتخذ هيئة إشابة القناة تلك شكل إشابة متزايدة من منخفضة إلى عالية مع زيادة العمق. وبذلك تُبعَد تغيُّرات الإشابة عن القناة لتحجيم مفعولها في فولتية العتبة.

وقد جرى أخيراً استعراض[3،4] ترانزستورات أطوال بواباتها تساوي 15 nm، وهذه مقاسات متقدِّمة جداً على الهدف المحدَّد في خارطة الطريق الدولية لتقانة أنصاف الموصلات (International Technology Roadmap of Semiconductors) (ITRS) (الشكل 21.9). وتصف مقالة علمية ترانزستوراً صُنع ببوابة ذات طبقة عازلة كهربائياً من النتريد والنتريد الأكسيدي سماكتها تساوي 1.4 nm (سماكة الأكسيد الفعالة تساوي 0.8 nm) مع إلكترود للبوابة من السليكون المتعدد، ووصلة مصدر/مصرف رقيقة جداً، مع هيئة مضغوطة في منطقة القناة لتحجيم مفاعيل القناة القصيرة. وكان تأخير البوابة (الثابت الزمني *CV/I*) الناتج صغيراً إلى حد أنه يساوي نحو 0.29 ps في الترانزستورات NMOS، و o.68 ps في الترانزستور PMOS، وذلك عند فولتية تغذية يساوي 0.8 V. وهذا يوضح أن تقانة السيموس المسطَّحة (الثنائية الأبعاد) تنطوي على إمكان إبقاء التقانة الرئيسية خلال العقد القادم. ومع ذلك، هناك حاجة إلى بذل مزيد من الجهود للتغلب على عوائق تصميم وسيرورات تصنيع الترانزستورات لتحقيق هدف الـــ ITRS.

7.9 ترانزستورات الـــ MOSFET النانوية: توسيع تقانة ترانزستورات CMOS الشائعة

Nanoscale Mosfet transistors: extending classical CMOS transistors

تقلَّصت أبعاد الترانزستورّ بنحو 30% كل 2-3 سنوات، وهذا ما سمح لصناعة أنصاف الموصلات أن تتبع قانون مور الذي ينص على أن عدد الوظائف لكل رقاقة يتضاعف مرة كل 18 شهراً. ووفقاً لخارطة الطريق الدولية لتقانة أنصاف الموصلات، سوف يستمر التحجيم في المستقبل القريب، ليعطي أطوالاً مطبوعة للقناة تصل حتى 13

nm وأطوالاً فيزيائية تصل حتى 9 nm بحلول عام 2016[2]. يعطي الجدول التالي بعض المتطلبات والموسطات الأساسية المتنبَّأ بها للـــ 15 سنة التالية. يُقصد *بعقدة التقانة*(*) في الجدول عرض نصف خطوة خلية ذاكرة النفاذ العشوائي الديناميكية DRAM التي كانت تاريخياً محرك تقانة أنصاف الموصلات. إلا أن تقانة تصنيع المعالجات الصغرية العالية السرعة تسارعت منذ تسعينيات القرن السابق وتمثِّل اليوم القوة الدافعة لمعظم سيرورات التصنيع المتقدمة.

الجدول 2.9 المتطلبات التقانية الأساسية للدارات المنطقية العالية السرعة، المحدَّدة وفقاً لخريطة الطريق ITRS 2002[2]**.**

	على المدى القريب			على المدى البعيد		
السنة	2001	2003	2005	2007	2010	2016
نصف خطوة أو عقدة الـــ DRAM (nm)	130	100	80	65	45	22
طول البوابة المطبوعة في المعالج الصغري (nm)	90	65	45	35	25	13
طول البوابة الفيزيائية في المعالج الصغري(nm)	65	45	32	25	18	9
سماكة الأكسيد المكافئة t_{ox} (nm) (تطبيقات عالية السرعة – معالجات صغرية)	1.3-1.6	1.1-1.6	0.8-1.3	0.6-1.1	0.5-0.8	0.4-0.5
عدد مستويي تمديدات الأسلاك	7	8	9	9	10	10
تردد ساعة المعالجات الصغرية على الرقاقة (GHz)	1.7	3.1	5.1	6.7	11.5	28.7
ترانزستور لكل رقاقة معالج صغري (مليون)	276	439	697	1106	2212	8848
فولتية التغذية، V_{dd} (V)	1.2	1.0	0.9	0.7	0.6	0.4
استهلاك الطاقة في المعالج الصغري (W)	130	150	170	190	218	288
عدد بتات رقاقة الـــ (Gb) DRAM	0.54	1.07	2.15	4.29	8	64

- (خانة بيضاء) توجد حلول قابلة للتصنيع وهي في قيد الأمثَلة.
- (خانة رمادية فاتحة) توجد حلول معروفة قابلة للتصنيع.
- (خانة رمادية داكنة) لا توجد حلول معروفة قابلة للتصنيع.

(*) عقدة التقانة هي أصغر شكل تُمكن طباعته على شكل صفيفة متكررة في رقاقة (المترجم).

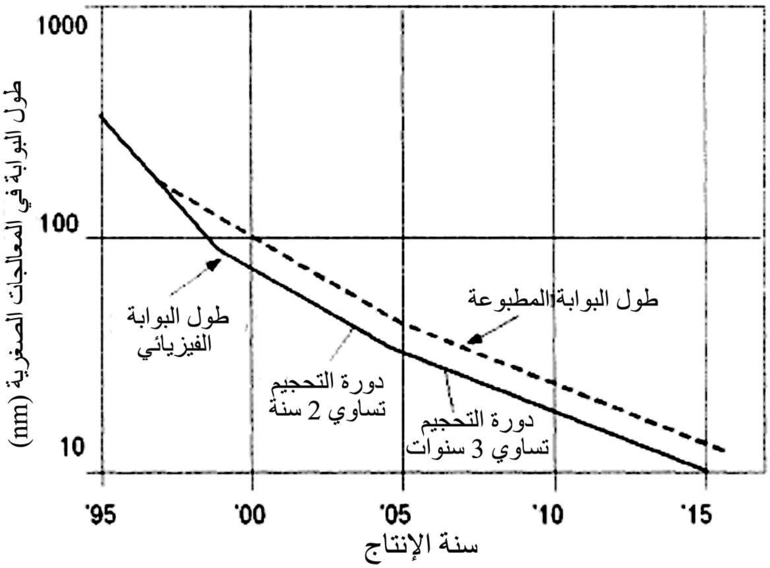
تتصف أطوال بوابات الترانزستورات المستعملة في المعالجات الصغرية بمقاسات أصغر كثيراً من نصف خطوة الــ DRAM، وفقاً لما هو واضح في الجدول 2.9.

سوف تتناقص أطوال بوابات الترانزستور الفيزيائية من 45 nm في السيرورات الحالية المتقدمة إلى نحو 9 nm في العقد التالي. يوضح الشكل 21.9 هذا التوجُّه في طول البوابة الفيزيائية والمطبوعة المستعملة في المعالجات الصغرية. ووفقاً لما هو واضح، تقلَّص طول البوابة بعامل يساوي 0.7 كل سنتين خلال الخمس السنوات الماضية، أي بسرعة أكبر مما كان متوقعاً أصلاً. ومن المتوقع أن يستمر هذا التسارع حتى عام 2005، وبعدئذ سوف يحصل التحجيم كل ثلاث سنوات بدلاً من سنتين. ونتيجة للتحجيم الجائر، فإن مفاعيل الأبعاد الصغيرة التي نوقشت في المقطع السابق سوف تصبح أكثر وضوحاً، وسوف تمثِّل الحدود التي تفرضها الفيزياء والمواد تحديات حقيقية. وسوف تصبح الحلول المعتادة التي تتضمن هيئات إشابة معقدة للقناة ولمناطق المصدر والمصرف غير ملائمة لمنع مفاعيل الأبعاد الصغيرة من تخفيض أداء الترانزستور.

ووفقاً لما نوقش سابقاً، من ضمن التحديات الأساسية التي تواجهها حدود التحجيم القصوى مفاعيل القناة القصيرة، وأكاسيد البوابة الرقيقة، وبخاصة *تيارات التسريب*، ومنها تسريب البوابة نتيجة مفعول النفق الكمومي، وتسريب ما دون العتبة، وتسريب الوصلة، والعبور النفقي من نطاق طاقة إلى نطاق آخر بين المصرف المنحاز عكسيا والركيزة العالية الإشابة، والعبور النفقي المباشر بين المصدر والمصرف عبر حاجز كمون القناة. وسوف تكون ثمة ضرورة للاستعاضة عن العازل الشائع SiO_2 بمواد بديلة ذات معامل عزل كهربائي كبير، وذلك لتحجيم بعض مشكلات التسريب. ونظراً إلى أن استعمال مواد جديدة لا يمنع وجود تيار التسريب فيما دون العتبة، فإن ذلك التيار سوف يكون أحد الحدود النهائية في وجه التحجيم. وهذا ينطوي على أن حدود التحجيم سوف تكون معتمدة على التطبيقات، وسوف تفرض تطبيقات القدرة المنخفضة قيوداً على تيارات التسريب أكثر صرامة من تلك التي تفرضها تطبيقات السرعة العالية.

يُضاف إلى ذلك أن إلكترود البوابة المصنوعة من السليكون المتعدد يعاني المحدوديات المقترنة بمنطقة النضوب وبانتشار البورون نحو الخارج، وهذا ما يُقلِّص المفاعيل المفيدة في تحجيم الترانزستور. ونتيجة لذلك سوف تكون هناك حاجة إلى مواد

بوابة معدنية جديدة إلى جانب عازل كهربائي ذي معامل عزل عال. إن الابتكارات في مجال بنى الترانزستورات وموادها سوف تضمن عملاً عالي الأداء للترانزستورات الإلكترونية النانوية المقاس. وفيما يلي مناقشة لبعض التوجُّهات الواعدة.



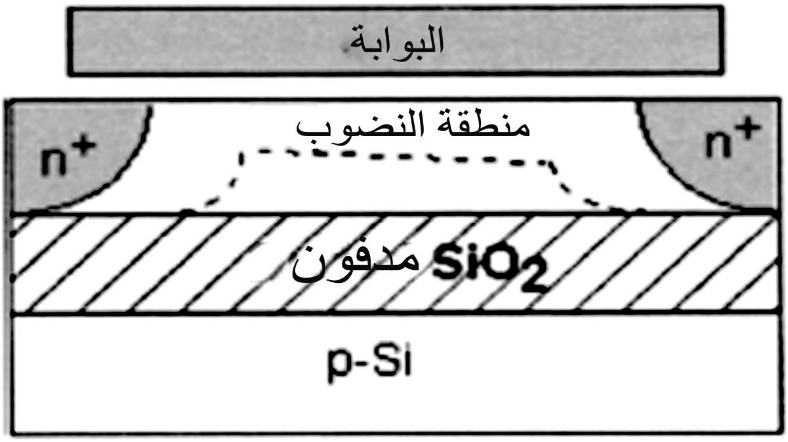
الشكل 21.9 توقُّعات أطوال البوابة الفيزيائية والمطبوعة في ترانزستورات المعالجات الصغرية وفقاً لـــ ITRS2002[2].

1.7.9 السليكون على عازل Silicon on insulator (SOI)

تضمنت الطريقة الشائعة لصناعة دارات السيموس CMOS ترسيبها على ركائز سليكون كبيرة وفق ما نوقش سابقاً. إلا أن الحاجة المستمرة إلى زيادة سرعة عمل الترانزستورات المصغَّرة فرضت قيوداً هائلة عليها من قبيل ضرورة جعل السعات الطفيلية صغيرة وتحقيق جهود عتبة مخفضة بغية الحصول على تدفق جيد للتيار. من ناحية أخرى، تقتضي متطلبات قدرة التشغيل المنخفضة أن تكون تيارات الترانزستور في حالة الفصل صغيرة للتمكين من استعمال جهود عتبة عالية. ويصبح تحقيق هذه المتطلبات المتناقضة أشد صعوبة باستعمال تقانة السيموس الجَسِيْم المعهودة. أما تقانة السليكون على عازل (Silicon on insulator) فتوفِّر بديلاً مغرياً لأن ترانزستورات سيموس السليكون على عازل تتصف بأدنى قيمة لسعة الوصلة، وبخلوِّها من مفعول الجسم، وعدم معاناتها حصول قِصَر داخلي للتغذية، وبميل جيد لخصائص التيار والفولتية فيما دون العتبة. وهذا

يجعل السليكون على عازل جذاباً في تطبيقات القدرة المنخفضة والدارات المنيعة على الإشعاعات الكونية، على وجه الخصوص.

تُبنى ترانزستورات سيموس السليكون على عازل على ركيزة رقيقة من السليكون الأحادي البلورة، وتُعزل عن الركيزة بواسطة غشاء من ثاني أكسيد السليكون، وفق المبيَّن في الشكل 22.9. وهناك طريقتان رئيسيتان لتحقيق رقاقة السليكون على عازل. في الطريقة الأولى، تُزرع ذرات أكسجين تحت سطح السليكون عند نحو $500^{o}C$ لتكوين أكسيد مدفون (تقانة الفصل بزرع الأكسجين Separation by Implantation of Oxygen) SIMOX بسماكة نحو 400 nm. أما في الطريقة الأخرى، المسماة باسم الشركة SOITEC، فتُستعمل رقاقة مؤكسَدة مزروعة بذرات هيدروجين عند عمق معين ورقاقة ثانية ملصوقة بالأولى. وبعد التسخين تنفصل الرقاقتان في مكان تركيز الهيدروجين العالي تاركتين طبقة رقيقة من السليكون المتبلور فوق الأكسيد.



الشكل 22.9 مقطع عرضاني لترانزستور إنموس ذي سليكون على عازل (SOI NMOS).

تُصنَّف ترانزستورات السليكون على عازل في فئتين، وذلك بناء على سماكة طبقة السليكون ومستوى الإشابة. وفي حالة طبقات السليكون الرقيقة جداً، يكون عرض منطقة النضوب تحت قناة الترانزستور أكبر من سماكة السليكون عادة، وهذا يؤدي إلى تكوين ترانزستور سليكون على عازل كامل التنضيب. أما في ترانزستور السليكون على عازل الجزئي التنضيب فتُستعمَل طبقة سليكون أسمك تحتوي على منطقة في الركيزة شبه محايدة.

1.1.7.9 سليكون على عازل منضَّب جزئياً **Partially depleted SOI**

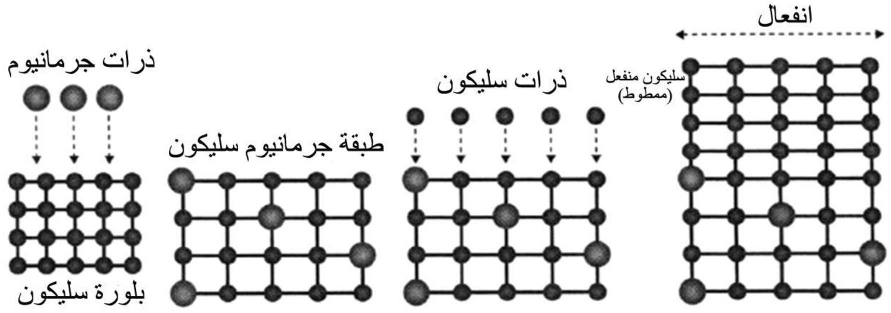
عندما تكون طبقة السليكون أسمك من الحد الأعلى لعرض منطقة نضوب البوابة، يوصف الترانزستور بأنه منضَّب جزئياً. يُعتبر السليكون على عازل المنضَّب جزئياً اليوم أكثر تقانات السليكون على عازل استعمالاً، لأن معالجته مشابهة لمعالجة السيموس الجَسِيْم وتتصف بميزات إضافية هي سعة الوصلة الصغيرة وانعدام مفعول الجسم. لكن السيموس المنضَّب جزئياً يواجه مشكلة الجسم العائم(*) (Floating-body) التي تؤدي إلى شحن الجسم نتيجة توليد حاملات بتأثير التأين في منطقة المصرف. وتُخزن هذه الحاملات في الركيزة العائمة وتغير من كمون الجسم ومن ثَمَّ من فولتية العتبة[21]. ويمكن أيضاً لوصلة المصدر والركيزة أن تصبح منحازة أمامياً مؤدية إلى تيارات تسريب أكبر. يمكن لاستعمال تماس الركيزة أن يقلِّل ذلك المفعول على حساب مساحة أكبر وعلى فقدان ميزة مفعول الجسم في السليكون على العازل. وفي العديد من الحالات، تحتاج الدارات المصنَّعة بتقانة السليكون على عازل المنضَّب جزئياً إلى إعادة تصميم بغية تقليل مفاعيل الجسم العائم الضارة. وعند إجراء ذلك على نحو صحيح، يُعتبر السليكون على عازل المنضَّب جزئياً بديلاً مغرياً عن السيموس المعتاد لدارات السيموس المنخفضة الفولتية والقدرة[22].

2.1.7.9 السليكون على عازل منضَّب كلياً **Fully depleted SOI**

يمكن لميل خصائص التيار والفولتية فيما دون العتبة في ترانزستور السيموس المنضَّب كلياً أن يكون مثالياً تقريباً لأن معامل مفعول الجسم m (انظر المعادلة 22.9) يساوي 1 تقريباً. ذلك لأنه يمكن اعتبار أن عرض منطقة النضوب الفعال عريض جداً. ويمكِّن الميل الشديد فيما دون العتبة من استعمال فولتية عتبة أقل مع جريان نفس تيار التسريب، ومن ثمَّ استعمال فولتية تغذية أقل. إلا أن الأكسيد المدفون السميك يقلِّل من مفاعيل السليكون على عازل المنضَّب جزئياً الإيجابية في الترانزستورات ذات القناة القصيرة. ذلك لأن مجال المصدر والمصرف يخترق الأكسيد مؤدياً إلى مفاعيل قناة قصيرة سيئة[23]. وثمة تقارير منشورة[24] تقول إنه باستعمال غشاء سليكون رقيق جداً، سماكته تساوي نحو 2 nm، وأكسيد محلي مدفون سماكته تساوي 20 nm، يمكن إلغاء

(*) مشكلة الجسم العائم هي مشكلة اعتماد كمون جسم ترانزستور السليكون على عازل على حالات انحيازه السابقة وعلى عمليات تجمع حوامله. وتأتي التسمية من تكوُّن مكثف من جسم الترانزستور والركيزة العازلة المحيطة به (المترجم).

مفاعيل القناة القصيرة من الترانزستورات التي يساوي طول القناة فيها 20 nm . والسمة المميزة الوحيدة لهذه الطريقة هي أن الأكسيد المدفون ليس مستمراً كما في باقي طرائق السليكون على عازل، بل يقتصر على منطقة البوابة فقط. وفي ذلك ميزة تتجلى في أن السليكون على عازل، مع مناطق المصدر والمصرف العميقة، يؤدي إلى تكوُّن مقاومة تسلسلية صغيرة للمصدر والمصرف. ويتحدَّد غشاء السليكون والأكسيد المدفون بالتنمية البلورية الطبقية على ركيزة، وبذلك يمكن ضبطهما بدقة عالية، وهذا ما يؤدي إلى تنمية طبقات متجانسة رقيقة جداً. وتكبت هذه الطبقات الرقيقة مفاعيل القناة القصيرة ومفعول تخفيض الحاجز الناجم عن المصرف DIBL. ويُتوقَّع أن يصبح السليكون على عازل المنصب جزئياً تقانة السيموس السائدة لعُقَد التقانة من 50 nm حتى 30 nm في المستقبل.



الشكل 23.9 رسم يوضِّح مفعول ذرات الجرمانيوم المزروعة في بلورة سليكون في مط السليكون. (من المرجع 25 بعد موافقة معهد مهندسي الكهرباء والإلكترونيات).

2.7.9 المط (سليكون–جرمانيوم) Strain (Silicon- Germanium)

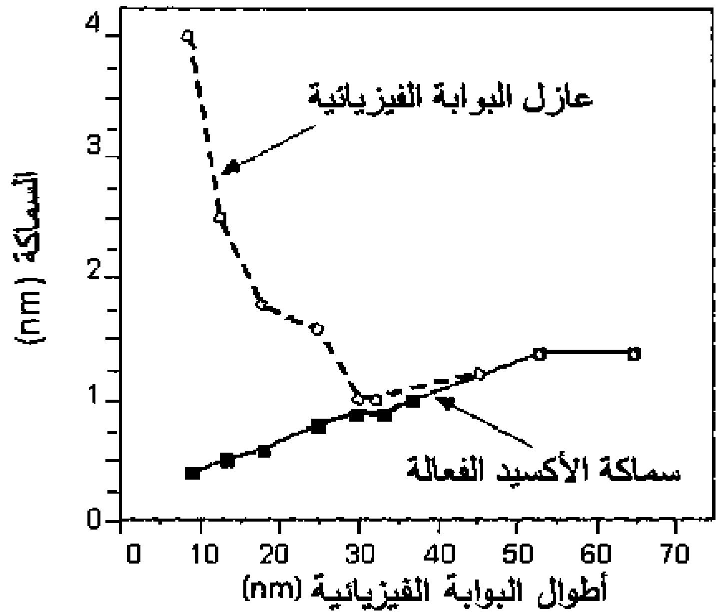
وفقاً لما ذُكِر في المقطع 3.3.9، تزداد حركية الحاملات كثيراً في السليكون الممطوط (Strained-silicon). وقد أبدت الترانزستورات المبنية على ركائز سليكون ممطوط تحسُّناً في الحركية وصل حتى 110% في ترانزستورات الإنموس NMOS، و حتى 45% في ترانزستورات البيموس PMOS[15]. يُصنع السليكون الممطوط بتنمية طبقة سليكون بلورية على طبقة سليكون–جرمانيوم (الشكل 23.9). وعندما تحل ذرات الجرمانيوم محل ذرات السليكون التي هي أصغر منها، تكون المسافة بين الذرات في السليكون–جرمانيوم أكبر منها في بلورة السليكون الصافية. فالتغيُّر في الشكل الهندسي

البلُّوري يُقلِّل من التبعثر ويقلِّص كتلة الحاملات الفعالة. من مزايا هذه التقانة إمكان الحفاظ على بنية الترانزستورات المعهودة. أما عيبها فهو ازدياد تسريب الوصلة وسعتها (بين المصدر والمصرف ودَيودَيْ الركيزة)، لأن فجوة الطاقة في طبقة السليكون–جرمانيوم SiGe أصغر، وثابت العازل الكهربائي أكبر مما هو في السليكون. لذا، وبغية منع زيادة التسريب وسعة الوصلة، تُستعمل رقاقات سليكون على عازل في سيرورات السليكون–جرمانيوم[25].

3.7.9 عوازل البوابة ذات معامل العزل الكهربائي العالي

Hi-K gate dielectrics

يُعدُّ تحجيم سماكة عازل البوابة الكهربائي على درجة من الأهمية لجني مزايا التقدُّم في التحجيم من حيث تقليل التأخير في الترانزستور (تحجيم الثابت الزمني *CV/I*). وفي الواقع، يُعتبر تحجيم السماكة ضرورياً ليس للحصول على تدفق تيار كبير في الترانزستور فحسب، بل لتقليل مفاعيل القناة القصيرة التي نوقشت آنفاً أيضاً. تقع سماكة أكسيد البوابة في أحدث ما تُوصِّل إليه من ترانزستورات التطبيقات العالية السرعة (في المعالجات الصغرية، على سبيل المثال) ضمن المجال من 1 حتى 1.5 nm، ومن المتوقع أن تُقلَّص سماكة الأكسيد المكافئة إلى ما بين 0.4 و 0.5 nm بحلول عام 2016 (الشكل 24.9 أو الجدول 2.9). بذلك سوف تكون السماكة قد قُلِّصت حتى بضع طبقات ذرية، وهذا يؤدي إلى تيارات تسريب كبيرة من البوابة نتيجة للعبور النفقي المباشر في الأكسيد. تساوي كثافة تيار التسريب للـــ SiO_2 ذي السماكة 1.5 nm نحو $1\ A/cm^2$ عند فولتية يساوي 1 V. ونظراً إلى أن آلية التسريب الرئيسية عبر هذه الطبقات الرقيقة هي العبور النفقي المباشر للإلكترونات، يكون تيار التسريب دالة أسِّية لسماكة الطبقة. وتحجيم سماكة الأكسيد إلى 1 nm يزيد تيار التسريب[26] حتى $100\ A/cm^2$ عند 1 V. ويُفترض[20] عموماً أن سماكة أكسيد السليكون للتطبيقات العالية السرعة يمكن أن تُقلَّص حتى 0.8 nm. وسوف تكون أغشية أكسيد النيتريد، والنيتريد أو طبقة النيتريد/أكسيد النيتريك على المدى القريب هي الحلول للترانزستورات العالية السرعة. أما في حالة التطبيقات المنخفضة القدرة، حيث يجب أن تكون تيارات التسريب صغيرة، فإن أغشية أكسيد السليكون التي تقل سماكتها عن 1.5 nm سوف تعطي تيارات تسريب مفرطة، وسوف تكون ثمة حاجة إلى مواد بديلة بحلول حقبة العقدة التي تساوي 80 nm (الجدول 2.9). [2]



الشكل 24.9 تحجيم سماكة العازل الكهربائي في البوابة الفيزيائية وسماكة الأكسيد الفعّالة اعتماداً على بيانات ITRS 2002. (من المرجع 4 بعد موافقة معهد مهندسي الكهرباء والإلكترونيات).

ويتمثَّل أحد حلول الحد من زيادة تيار التسريب في الاستعاضة عن طبقة العازل الكهربائي المعتادة SiO_2 بمادة ذات ثابت عازل كهربائي K أكبر من ثابت أكسيد السليكون. وهذا يمكِّن من استعمال طبقة ذات سماكة فيزيائية أكبر $t_{\text{Hi-K}}$ للـــ SiO_2 مع الحفاظ على سماكة فيزيائية مكافئة t_{ox} أصغر:

$$t_{ox} = (K_{\text{SiO}_2} / K_{\text{Hi-K}}) t_{\text{Hi-K}} \qquad (32.9)$$

حيث $K_{\text{SiO}_2} = 3.9$ هو ثابت العزل الكهربائي لـــ SiO_2 و $K_{\text{Hi-K}}$ هو ثابت العزل الكهربائي لعازل البوابة الفعلي. لاحظ أنه باستعمال مادة ذات قيمة عالية لـــ K يمكن تحقيق سماكة أكسيد مكافئة صغيرة t_{ox} حتى لو كانت السماكة الفيزيائية الفعلية $t_{\text{Hi-K}} = t_{\text{phys}}$ أكبر كثيراً.

تنتمي المواد التي يجري استقصاؤها لاستعمالها عوازل إلى طائفة أكاسيد معدنية ثنائية من قبيل الـــ Al_2O_3 (K = 10) ، HfO_2 (K = 20)، Ta_2O_5 (K = 25)، ZrO_2 (K = 23) وغيرها[27]. لكن استعمال هذه المواد ذات ثابت العزل الكهربائي العالي يواجه تحديات

جدية من حيث جعلها متوافقة مع معالجة السيموس الشائعة. وثمة صعوبات أخرى منها الاستقرار الحراري ودرجة حرارة التبلور ومعامل التمدد الحراري الذي يتوافق مع السليكون، والعدد القليل من مصائد حالات السطح البيني عند سطحي العازل والسليكون، وفجوة نطاق الطاقة الكبيرة، وحاجز الطاقة العالي بين السليكون والعازل كهربائي (انظر الشكل 15.9–ب). والحاجز الأخير هام لأن التيار النفقي دالة قوية لارتفاعه. وتعاني هذه الأغشية عدداً كبيراً من المصائد والشحنات الثابتة التي تؤدي إلى انزياح فولتية النطاق المسطح وتسبب مشاكل في الوثوقية وتدنِّياً في حركية الحاملات. وفي العديد من الحالات أيضاً تتكوَّن طبقة سطح بيني SiO_2 (t_{Sio_2}) بين ركيزة السليكون والمادة العازلة ذات ثابت العزل الكبير وتؤدي إلى زيادة سماكة العازل المكافئة:

$$t_{ox} = t_{SiO_2} + (3.9/K_{Hi\text{-}K})t_{Hi\text{-}K} \tag{33.9}$$

إذن، لن تكون سماكة الأكسيد المكافئة Equivalent Oxide Thickness EOT التي يمكن تحقيقها أقل من سماكة أكسيد السطح البيني. وهذا يفرض قيداً صارماً على سعة البوابة القصوى للعازل الكهربائي ذي ثابت العزل *K* العالي. وتواجه معالجة هذه المواد مشكلات تنطوي على نفس القدر من التحدي لأن تحقيق التوافق مع تقانة معالجة السيموس الحالية هام جداً. يمكن ترسيب هذه المواد بطرائق مختلفة من قبيل ترسيب الأبخرة المعدنية العضوية كيميائياً Metallo-Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)، وترسيب أبخرة طبقة ذرية كيميائياً atomic layer CVD ALCVD) CVD)، أو الترذيذ Sputtering. وقد جرى في الآونة الأخيرة استعراض[28] ترانزستورات ذات طول بوابة يساوي 50 nm مع عازل كهربائي HfO_2 بسماكة 1.3 nm مرسب بتقانة الـــ ALCVD.

4.7.9 إلكترود البوابة المعدني Metal gate electrode

تُصنع بوابات الترانزستورات اليوم من السليكون المتعدد الشديد الإشابة. تكمن ميزة السليكون المتعدد في قيمة دالة الشغل والاستقرار الحراري الجيد والتوافق مع خطوات المعالجة عند درجة حرارة عالية وسمة الاصطفاف الذاتي التي تقلِّص السعة الناجمة عن تراكب البوابة والمصدر/المصرف. إلا أن طبقة نضوب صغيرة (نحو 0.5 nm) تتكوَّن في مادة السليكون المتعدد بالقرب من السطح البيني بين البوابة والأكسيد.

ويؤدي ذلك إلى تكوُّن سعة نضوب متسلسلة مع سعة الأكسيد والبوابة. فعندما تكون سماكات الأكسيد من مرتبة 1.5 nm، تبدأ سعة النضوب المقترنة ببوابة السليكون المتعدد باكتساب الأهمية لأنها تقلِّص مفعول سعة البوابة[25،27]. ونتيجة لذلك، يتقلَّص الترابط بين البوابة وقناة الترانزستور. والمشكلة الأخرى المحتملة في مادة بوابة السليكون المتعدد هي درجات حرارة المعالجة العالية الضرورية لها والتي يمكن أن تسبب صعوبات في استقرار وسلامة عازل البوابة ذي ثابت العزل الكبير. لذا يُتوقَّع الاستغناء[2] عن بوابات السليكون المتعدد عند عُقَد التقانة التي تقل عن 65 nm.

يكمن حل المشاكل السابقة في الاستعاضة عن بوابة السليكون المتعدد الشائعة ببوابة معدنية. فنظراً إلى أن تراكيز الحاملات في المعدن أعلى كثيراً من تراكيزها في السليكون المتعدد، لن تكون ثمة طبقة منضَّبة عملياً. وتُمكِن معالجة المعادن أيضاً عند درجات حرارة أقل كثيراً من تلك اللازمة للسليكون المتعدد. ومن بين معايير انتقاء مادة المعدن المناسبة التوافق مع سيرورة التصنيع والاستقرار الحراري واستقرار السطح البيني بين المعدن والعازل ودالة الشغل. ووفقا لما نوقش سابقاً، تؤثر دالة الشغل في قيمة فولتية العتبة (انظر المعادلة 17.9). فبانتقاء المادة ذات دالة الشغل المناسبة، يمكن تحديد فولتية العتبة من دون الحاجة إلى الاعتماد على تعديل مستوى إشابة القناة. وهذا يوفِّر بعض الحرية في أمثَلة إشابة القناة بغرض تحجيم مفاعيل القناة القصيرة من دون التأثير في فولتية العتبة. مثالياً، المرغوب فيه هو أن تكون ثمة بوابتان معدنيتان لهما دالة شغل من رتبة دالة شغل السليكون المتعدد n^+ وp^+.

لقد استُقصيت عدة مواد لهذا الغرض، منها ما هو معدن صاف، ومنها ما هو سبيكة معدنية. لكن أحد الجوانب التي تعقد اختيار المعدن هو أننا نرغب في أن يكون لدينا دالة شغل مختلفة للترانزستورات NMOS و PMOS بغية تحديد قيمة فولتية عتبة كل منها. ويتطلب ذلك مادتين مختلفتين أو تعديل بوابة من معدن واحد. لقد استُعملت بوابات معدنية مزدوجة من قبيل التيتانيوم للترانزستورات NMOS والموليبدن للترانزستورات PMOS. واستُعمل الموليبدن أيضاً معدن بوابة بعد أن جرى تعديل دالة شغله بزرع النيتروجين. وأبدت سبائك معدنية من قبيل الـ Ti-Ni و Ru-To إمكان استعمالها. فبتغيير نسبة المعدن في السبيكة يمكن ضبط دالة الشغل للحصول على القيم الصحيحة لجهود العتبة في كلٍّ من الـ NMOS والـ PMOS. لكن هذه الطرائق ما زالت في قيد التطوير، وهناك حاجة إلى المزيد من الأبحاث لإثبات نجاحها.

5.7.9 السيموس المُبرَّد Cooled CMOS

كان التحجيم العامل الرئيسي في زيادة سرعة عمل الترانزستورات. إلا أن عدم إمكان تحقيق تخفيض نسبي كامل للفولتية، وازدياد المفعول النفقي عبر أكسيد البوابة يحدان من مقدار تحجيم ترانزستورات السيموس المعهودة بأطوال بوابة تساوي نحو 20 nm[29]. وإحدى طرائق زيادة تحجيم أطوال بوابات الترانزستورات إلى ما دون 20 nm هي تبريدها. فعند درجات الحرارة المنخفضة، يقل تبعثر الحاملات فتزداد الحركية. يُضاف إلى ذلك أن الميل S فيما دون العتبة يتناسب مع kT/q، ولذا فإن خفض درجة الحرارة سيؤدي إلى ميل أقل انحداراً، ومن ثمَّ إلى تحجيم تيار حالة الفصل كثيراً. وهذا ما يسمح بالعمل عند فولتية عتبة وفولتية تغذية أقل. ونتيجة لذلك قد يكون من الممكن زيادة تحجيم السيموس إلى ما دون الـــ 10 nm.

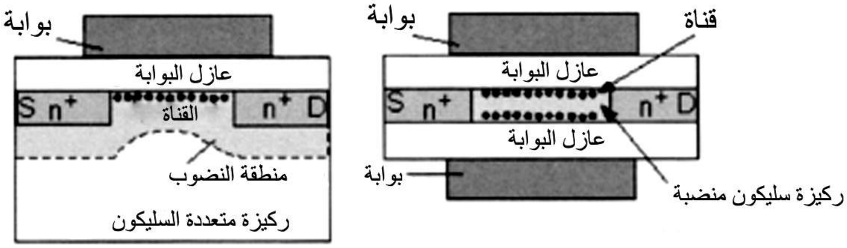
6.7.9 ترانزستور المفعول المجالي MOSFET ذو البوابة المزدوجة

Double-gate MOSFET

يستمر تحجيم الترانزستورات في مواجهة مزيد من القيود ذات المتطلبات الكثيرة المفروضة على تصميمها والتي تجعل أمثلتها أكثر صعوبة. ووفقاً لما نوقش آنفاً، فإن أحد قيود التحجيم هو تخفيض الحاجز الناجم عن المصرف DIBL الذي يؤدي إلى فولتية عتبة أخفض وتيار تسريب أكبر. لكن بحجب مجال المصرف الكهربائي عن المصدر عبر البوابة، يمكن تحجيم مفعول تخفيض الحاجز الناجم عن المصرف تخفيضاً كبيراً. ويمكن تحقيق ذلك بتحجيم منطقة النضوب في الركيزة، أي بزيادة مستويات إشابتها. من جهة أخرى، تؤدي منطقة النضوب الصغيرة في الركيزة إلى تحجيم ترابط فولتية البوابة مع كمون القناة، وبذلك يقل تيار الجرف، ويزداد معامل الجسم m، ويصبح الميل فيما دون العتبة أسوأ. تمثِّل هذه المتطلبات المتناقضة، بخصوص إشابة الركيزة بوصفها نتيجة الحاجة إلى تحجيم مفاعيل القناة القصيرة والحصول على تيارات جرف جيدة، قيودا فعلية على فعالية التحجيم الإضافي لترانزستورات السيموس العادية.

يَفصِل ترانزستور المفعول المجالي المزدوج القناة DG FET هذين المتطلبين الخاصين بإشابة القناة عن بعضهما بعضاً[30،32]. وقد تُنبِّئ بأنه يمكن تحجيم هذا الترانزستور بنحو 50% مقارنة بالـــ FET العادي، وهذا ما يجعل طول البوابة المساوي لنحو 8-10 nm ممكناً في ترانزستورات تعمل عند درجة حرارة الغرفة[31]. وقد جعلت هذه التنبُّؤات

والنجاحات الحديثة في تصنيع ترانزستورات من هذا القبيل ترانزستور المفعول المجالي المزدوج القناة مرشحاً قوياً ليكون بنية الترانزستور المهيمنة في الحقبة الأخيرة من تحجيم السيموس قبل الوصول إلى المستويات الذرية[32].



الشكل 25.9 مقطعان عرضانيان (أ) لترانزستور MOSFET عادي و(ب) ترانزستور مفعول مجالي مزدوج القناة DG FET.

يبيِّن الشكل 25.9 مقطعاً عرضانياً لترانزستور مفعول مجالي مزدوج القناة ولترانزستور MOSFET عادي. إن ترانزستور المفعول المجالي المزدوج القناة هو ترانزستور غير مسطَّح (ثلاثي الأبعاد) ذو بوابتين، عليا وسفلى، على جانبي قناة السليكون الرقيقة. وهذا ما يمكِّن من التحكُّم في كمون القناة بدقة أعلى من مما يمكن فعله في حالة الترانزستور المسطَّح (الثنائي الأبعاد) حيث أدت الركيزة دوراً رئيسياً. وقد أصبحت مفاعيل القناة القصيرة الآن من حيث المبدأ تابعة للشكل الهندسي للترانزستور، لا لإشابة الركيزة. لذا تُمكِن إشابة الركيزة إشابة خفيفة أو حتى يمكن عدم إشابتها. وتمكِّن سعة نضوب الركيزة الضئيلة الناتجة من الترابط الفعّال بين فولتية البوابة وكمون القناة، ويحقِّق ذلك ميلاً حاداً فيما دون العتبة يساوي نحو60 mV/dec مع تيار جرف جيد. وهذه ميزة مهمة لترانزستور المفعول المجالي المزدوج القناة لأنه يسمح بفولتية بوابة أكبر من فولتية العتبة ويجعله مغرياً على وجه خاص لتطبيقات القدرة المنخفضة.

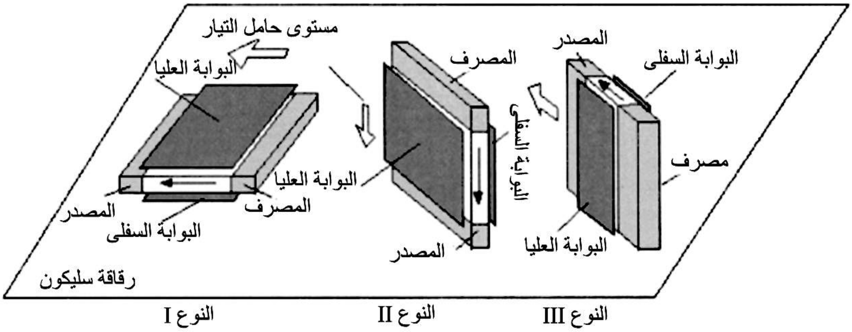
وتُعتبر إشابة القناة الخفيفة مفيدة لحركية الحاملات أيضاً. إلا أنه تبيَّن أنه عندما تكون سماكة قناة السليكون أقل من 20 nm، فإن حركية الحاملات تتدنَّى عندما تكون كثافة الحاملات في منطقة الانعكاس منخفضة. عندما تكون كثافات تلك الحاملات عالية (أكثر من $10^{13}/cm^2$)، والتي توجد عادة في السيموس النانوي المقاس، يكون التدَنِّي أقل حدة بكثير. يُضاف إلى ذلك أن انتقال الحاملات في الركائز غير المشوبة أفضل كثيراً مما هو في الترانزستورات العادية. وهذا ناجم في المقام الأول عن التبعثر الضعيف في القناة

وعن المجال الكهربائي السطحي الأضعف. يزيد هذان المفعولان من الحركية في الـــ DG FET بعامل يساوي 2 تقريباً مقارنة بحالة الـــ FET العادي[27].

ووفقاً لما هو مبيَّن في الشكل 26.9، يمكن صنع DG FET بأيٍّ من التشكيلات الثلاث المبينة[33]. تشابه بنية النوع I بنية الـــ FET المسطَّح إلى حد بعيد. وهي تمكِّن من الضبط المتجانس لسماكة القناة، لكنها تواجه صعوبات في صنع البوابة السفلى وفي صنع عازل كهربائي عالي الجودة للبوابة. يضاف إلى ذلك أن تحقيق تماس مع البوابة السفلى ليس سهلاً، ويتطلب مساحة إضافية تخفض كثافة الترانزستور الإجمالية.

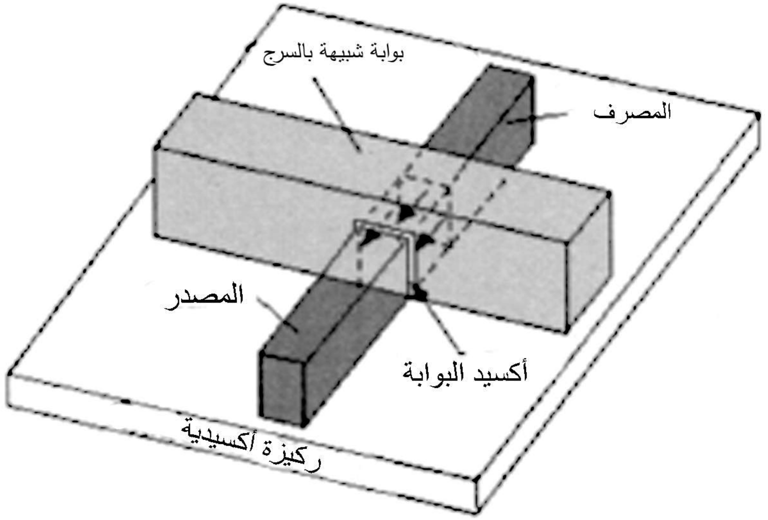
أما في النوعين II و III من ترانزستور المفعول المجالي المزدوج القناة، فتكون القناة متعامدة مع الركيزة، ويكون الولوج إلى البوابتين أسهل مما هو في حالة البنية المسطَّحة (الثنائية الأبعاد). من جهة أخرى، تتحدَّد سماكة الركيزة بواسطة تقنيات الطباعة الضوئية التي تجعل ضبط التجانس صعباً. ولتحقيق العمل الصحيح، يجب أن تكون سماكة الركيزة (القناة) أصغر كثيراً (بنحو 3–4 مرات) من طول البوابة، وهذا ما يزيد من تعقيد ضبط أبعاد الركيزة في الترانزستورات ذات الطول الصغير.

لقد كانت بنية النوع III أكثر البنى نجاحاً حتى الآن، وهي غالباً ما تسمّى البنية الزعنفية الشكل[34،35،36]، ويسمى الترانزستور بترانزستور المفعول المجالي الزعنفي FinFET. يُري الشكل 9–27 مخططاً توضيحياً لهذا الترانزستور، ويبيِّن كيف أن ركيزة القناة تتوضَّع على ركيزة سليكون على عازل لها شكل الزعنفة. وتطابق سماكة الزعنفة سماكة القناة السليكونية التي يجب أن تُضبط بإحكام باستعمال تقنيات تشكيل وحفر متقدمة. وينمَّى عازل بوابة كهربائي أو يُوضَّع على الزعنفة قبل ترسيب بوابة السليكون المتعدد فوقه، فتتكوَّن بنية تشابه السرج. وتجاور منطقتا المصدر والمصرف الزعنفة، وتحدِّد المسافة بين منطقتي المصدر والمصرف طول البوابة، في حين أن ارتفاع الزعنفة يحدِّد عرض البوابة. وبغية تحقيق مزايا بنية البوابة المزدوجة، يجب التيقُّن من أن سعات التراكب الطفيلية بين البوابة ومنطقتي المصدر والمصرف قد أُبقيَت في حدها الأدنى. وسوف تكون الابتكارات في مجال سيرورة التصنيع ضرورية لتخفيض هذه المفاعيل الطفيلية وغيرها، ولتحقيق أكبر استفادة من مفاعيل القناة القصيرة المقلَّصة ومن زيادة تيار الجرف في هذه الترانزستورات النانوية المقاس.



الشكل 26.9 تمثيل مفاهيمي لترانزستورات المفعول المجالي المزدوجة القناة (مقتبسة من: -.H S. Wong, K. Chan and Y. Taur, *IEDM Technical Digest* (1997), p. 427.

وسوف تكون ثمة حاجة إلى البنى والمواد التي نوقشت في هذا المقطع لتوسيع تقانة السيموس باتجاه نهاية المرحلة الزمنية المحددة في الـ ITRS. ومع أنه ليس ثمة من حلول معروفة قابلة للتصنيع للعديد من المواد والبنى المناقشة، فإنه يُعتقد بأن مشاكلها سوف تُحلّ بغية إبقاء تنبُّؤات الـ ITRS قائمة. أما السؤال الذي يطرح نفسه فهو: ماذا سيحصل عند نهاية خارطة الطريق؟ هل سيُستعاض عن السيموس بتقانات أكثر تقدماً، أم أنها سوف تتعايش مع تقانات أخرى مبتكرة؟ سوف نعطي في المقطع التالي بعض التصورات لما سوف يكون بعد ترانزستورات السيموس المعهودة.

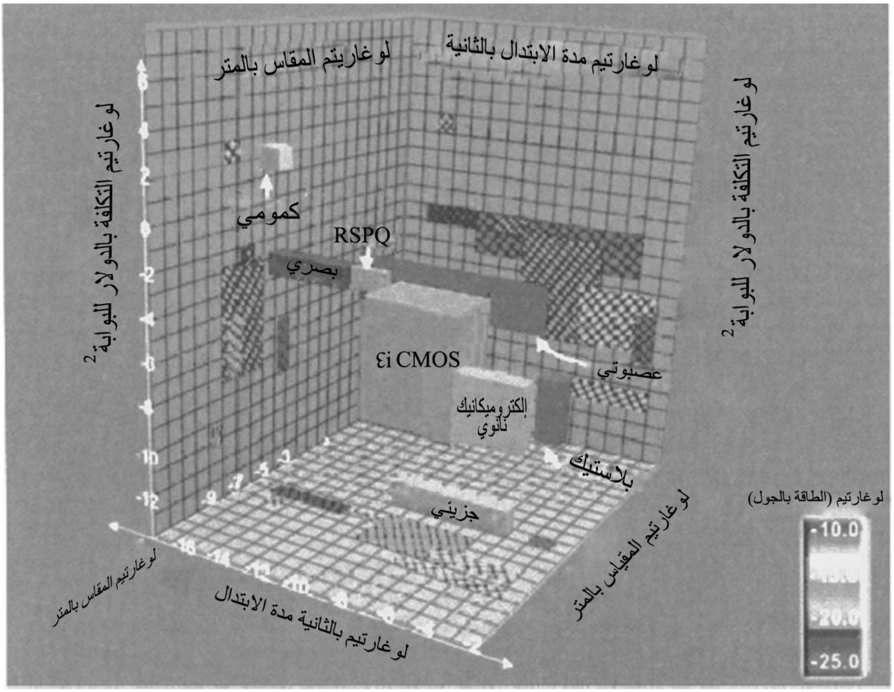


الشكل 27.9 مخطط توضيحي لترانزستور المفعول المجالي الزعنفي مزدوج البوابة من النوع III.

8.9 ما بعد الـــ CMOS المعهود Beyond Traditional CMOS

وفقاً لما نوقش سابقاً، تتنبَّأ خارطة الطريق (ITRS 2003) بأن أطوال بوابات الترانزستورات الفيزيائية سوف تساوي نحو 8-9 nm بحلول عام 2016. وتشير نتائج التجارب الأولية التي أُجريت على ترانزستورات الـــ MOSFET المبتكرة التي من قبيل الـــ DG FET، إلى أن تخمينات الـــ ITRS سوف تبقى قائمة على الأرجح. إلا أن تصنيع دارات تحتوي على عدة مليارات من الترانزستورات بمقاسات نانوية سوف يصبح صعباً جداً وباهظ التكلفة. سوف تكون تلك الدارات فائقة السرعة، وسوف تستهلك كثيراً من الطاقة، وهذا ما يتطلب تصميماً دقيقاً واستعمالاً لترانزستورات عالية ومنخفضة السرعة على نفس الرقاقة للتحكُّم في التخلُّص من التبديد المفرط للطاقة. يُضاف إلى ذلك أن مقاسات الترانزستورات سوف تصل إلى مستويات جزيئية وذرية وتأخذنا إلى حقبة مختلفة تطغى عليها مفاعيل الميكانيك الكمومي. ويجب استقصاء تقانات أخرى غير تقانة السيموس الحالية كي تكون مكمِّلة لها على الأرجح. ومن بين التقانات المرشَّحة لذلك التجهيزات الكمومية، والإلكترونيات الجزيئية، والترانزستورات (البلاستيكية) العضوية، والبنى الكهرميكانيكية النانوية (Nanoelectromechanical structures – NEMS)، وترانزستورات الأنابيب الكربونية النانوية ، والتجهيزات البصرية (انظر الفصول الثلاثة اللاحقة)[2،37،38].

يُري الشكل 28.9 التقانات المختلفة ضمن مكعب ثلاثي الأبعاد يمثِّل السرعة والحجم والتكلفة. وقد مُثِّل استهلاك الطاقة في كل حالة بدرجة اللون الرمادي. تحتل كل تقانة حيِّزاً معيناً في هذا التمثيل الثلاثي الأبعاد[2]. وقد أُسقط كل حيِّز على المستويات الثلاثة بغية تسهيل استنتاج قيم الموسطات الثلاثة لكل تقانة. يتضح من الشكل أن تكلفة السيموس تقع ضمن المجال 3×10^{-3} - 4×10^{-9} دولار لكل بوابة منطقية، وتقع مدة الانتقال بين الفصل والوصل (أو زمن التبديل Switching time) بين 30 بيكو ثانية و 1 مكرو ثانية، ويقع المقاس بين 5 مكرومتر و 8 نانومتر. إلا أن عدة من تلك التقانات المبيَّنة في الشكل ما زالت في بداياتها، وهي تفتقر إلى البيانات التجريبية، وقد استندت البيانات المعروضة الخاصة بتلك الحالات إلى الافتراضات والمبادئ الفيزيائية[2،37]. يلخص الجدول 3.9 موسطات التجهيزات المبينة في الشكل 28.9، ويمثِّل فيه كل من T_{min} و T_{max} زمن التبديل، ويمثِّل CD البعد الحرج.



الشكل 28.9 تمثيل ثلاثي الأبعاد للتقانات البازغة بدلالة السرعة والحجم والتكلفة[2،37] (من المرجع 37 بعد موافقة معهد مهندسي الكهرباء والإلكترونيات).

الجدول 3.9 موسطات تقديرية للتقانات البازغة المبيَّنة في الشكل 28.9[37]

التقانة	Tmin (s)	Tmax (s)	CDmin (m)	CD max (m)	Energy J/op	التكلفة الدنيا دولار للبوابة	التكلفة القصوى دولار للبوابة
سيموس سليكون	3E-11	1E-6	8E-9	5E-6	4E-18	4E-9	*3E-3*
جزيئية	1E-8	1E-3	1E-9	5E-9	1E-20	1E-11	*1E-10*
بلاستيكية	1E-4	1E-3	1E-4	1E-3	1E-24	1E-9	*1E-6*
بصرية	1E-16	1E-12	1E-7	2E-6	1E-12	1E-3	*1E-2*
NENS	1E-7	1E-3	1E-8	1E-7	1E-21	1E-8	*1E-5*
حوسبة كمومية	1E-16	1E-15	1E-8	5E-7	1E-21	1E3	*1E5*

من الجدير بالملاحظة أن عدداً من التقانات المبينة في الشكل 28.9 هي تقانات متخصِّصة، أي إنها ذات تطبيقات خاصة. فمثلاً، توفِّر الحوسبة الكمومية (Quantum

computation) سرعات حساب هائلة تمكِّن من استعمال خوارزميات تحليل الأعداد إلى عواملها الأولية التي نواجهها في تعمية البيانات (التشفير)، جاعلة العملية الحسابية المستحيلة ممكنة عملياً. إلا أنه لا يُتوقَّع للحواسيب الكمومية أن تكون مفيدة في الحوسبة ذات الأغراض المختلفة[39]. وما زالت الحوسبة الكمومية في بداياتها، وما زالت الترانزستورات الملائمة لتحقيق الحواسيب الكمومية في قيد الاستقصاء. ومن الترانزستورات الواعدة في هذا المجال ترانزستور الرنين التدويمي Spin-resonance الذي يتألف من طبقات متعددة من الـــ Si-Ge[40].

أما الترانزستورات البلاستيكية أو العضوية فهي ترانزستورات أغشية رقيقة مصنعة على ركائز بلاستيكية عوضاً عن السليكون. من تطبيقات الإلكترونيات العضوية الثنائيات (الدَّيودات) العضوية المشعة للضوء Organic Light Emitting Diodes) OLED). توفِّر هذه التقانة إمكان تصنيع إلكترونيات وشاشات تُمكِن طباعتها على ركائز مرنة. وهذا يفتح المجال أمام تطبيقات جديدة من قبيل الصحف المرقمنة، ولصيقات المنتَجات، ولصيقات التعريف بالترددات الراديوية، والإلكترونيات القابلة للطباعة على الأقمشة والمنتجات الأخرى. لا تتطلب هذه التطبيقات السرعة والكثافات العالية التي تتصف بها دارات السيموس، ولذا يمكن أن تكون مرنة ورخيصة[41]. وقد أصبحت هذه التقانة متقدمة إلى حد جيد، وجرى تطوير العديد من منتجاتها التجارية[42]. أما العيب الرئيسي فيها فهو سرعة الترانزستورات البطيئة (تردد الساعة في مجال الكيلو هرتس) ومقاسها الكبير (يساوي عرض الخط نحو 10 مكرون).

وتُستعمل في الإلكترونيات الجزيئية الجزيئات كأدوات فصل ووصل. ويمكِّن حجم هذه الجزيئات الصغير من صنع حواسيب وذاكرات بكثافات هائلة جداً أكبر بمليون مرة من كثافات الذاكرات الحالية. وبرغم أن تحقيق الإلكترونيات الجزيئية لا يزال بعيداً عن الواقع، فقد نجحت مجموعات بحث عديدة في تطوير جزيئات تعمل عمل الذاكرات والمبدالات الإلكترونية. وجرى تطوير دارات نانوية بسيطة مبنية من المبدالات والأسلاك الجزيئية[43]. إلا أن تحقيق دارات ذات تعقيدات مشابهة لتعقيد رقاقات السيموس الحالية ما زال بعيد المنال، وما زال من الضروري التغلب على العديد من المشاكل قبل التمكُّن من تحقيق الإمكانات التي تنطوي عليها الإلكترونيات الجزيئية.

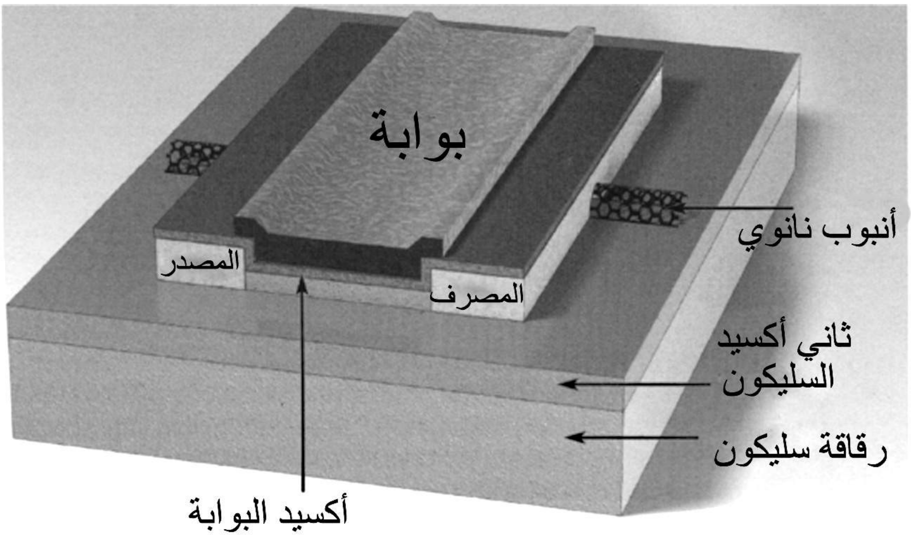
ترانزستورات المفعول المجالي ذات أنابيب الكربون النانوية

Carbon Nanotube Field Effect Transistors (CNFET)

أنابيب الكربون النانوية هي جزيئات كبيرة كلها من الكربون وتنتمي إلى طائفة الفُلِّرينات. ويمكن تخيُّلها على أنها كرات بَكِيْ Buckyball توسَّع فيها المقطع الأوسط ليكوِّن أسطوانة. أما أقطارها فتقع في المجال من 1 نانومتر حتى عدة نانومترات، وتساوي أطوالها مئات الميكرومترات. ولا تحتوي ذرات الكربون في الأنبوب على روابط متدلية Dangling bonds، وهذا ما يجعلها شديدة الاستقرار والخمول. ويمكن للأنابيب أن تكون موصلة كهربائياً أو نصف موصلة تبعاً لكيفية رزمها معاً (انظر الفصل الخاص بأنابيب الكربون النانوية). وتتصف الأنابيب النانوية الموصلة بكونها موصلات جيدة للكهرباء والحرارة، تتجاوز موصليتها موصلية النحاس.

وتُعتبر الأنابيب نصف الموصلة واعدة لتصنيع الترانزستورات النانوية المقاس والعالية السرعة. وقد صَنَع العديد من مجموعات البحث ترانزستورات مفعول مجالي من أنابيب كربونية نانوية. وتمتاز هذه الترانزستورات بأن بنيتها تشابه كثيراً بنية ترانزستورات المفعول المجالي القائمة على السليكون وبأنها لا تحتاج إلى تقانات تصنيع جديدة كلياً[44].

وقد عرضت الشركة IBM حديثاً ترانزستوراً مؤلَّفاً من أنبوب كربون نانوي واحد عالي السرعة صُنِع بتقانة السيموس الشائعة[45]. ويبيِّن الشكل 29.9 مقطعاً عرضانياً لترانزستور من هذا النوع قائماً على بنية الـــ MOSFET المعهودة. توجد في هذا الترانزستور بوابة عليا مشابهة لتلك الموجودة في الـــ MOSFET. ويساوي قطر الأنبوب النانوي 1.4 nm فقط، وقد جرى صنعه بالغزل من محلول إيثان ثنائي الكلور dicholoroethane (1.2 M) فوق طبقة من أكسيد السليكون. وجرى تشكيل إلكترودَيْ المصدر والمصرف من التيتانيوم. وبتلدين البنية حرارياً، حصل تماس جيد بين التيتانيوم والأنبوب النانوي عبر طبقة سطح بيني رقيق من التيتانيوم والكربيد. وجرى ترسيب أكسيد البوابة بسماكة 15 nm عند درجة حرارة تساوي $300^{o}C$ على رأس الأنبوب. وجرى ترسيب إلكترود علوي مكوَّن من التيتانيوم والألمنيوم.



الشكل 29.9 مقطع عرضاني لترانزستور مفعول مجالي مصنوع من أنبوب كربون نانوي (اقتُبس من: Ph. Avouris, Accounts of Chemical Research, vol. 35 (2002). بعد موافقة Ph. Avouris).

ليست آليات عمل ترانزستور المفعول المجالي ذي أنبوب الكربون النانوي مفهومة تماماً حتى الآن، إلا أن نتائج حديثة بيَّنت أنه يعمل كترانزستورات حاجز شوتكي Schottky barrier، لا كالترانزستورات العادية. هذا يعني أنه ليس هناك من حاجة إلى إشابة أنابيب الكربون النانوية. فبتعديل ارتفاع الحاجز يمكن الحصول على ترانزستورات من النوع *n* والنوع *p*، وهذا ما يجعل من الممكن عملياً صنع ترانزستورات CMOS قائمة على أنابيب الكربون النانوية.

يتصف ترانزستور المفعول المجالي ذو أنبوب الكربون النانوي بخصائص تيار وفولتية ذات ميل كبير فيما دون العتبة وبموصلية عبور Transconductance أفضل من ميل وموصلية ترانزستورات السليكون. وتمتاز سرعة الإلكترونات على طول الأنبوب بكونها أعلى كثيراً منها في السليكون نتيجة للنقل القذفي. ويمكن وضع أنابيب الكربون النانوية على مسافات فيما بينها تقارب الـــ 3 nm، معطية ترانزستورات هائلة الكثافة. لكن من التحسينات التي يجب إجراؤها استعمال أكسيد بوابة أرق تساوي سماكته نحو 1.5 nm وأطوال بوابة أقصر، من رتبة بضعة نانومترات. ومن المتوقع أن تؤدي هذه التغييرات إلى زيادة السرعة ببضعة مراتب كِبَر (Orders of magnitude). إن النتائج الحالية

والتحسينات المستقبلية في السرعة واعدة جداً، وتعطي فكرة عن كيفية صنع دارات إلكترونية نانوية عالية السرعة في حقبة خارطة الطريق ITRS الأخيرة.

لقد نوقشت هذه التقانات البازغة وغيرها في فصول مختلفة من هذا الكتاب، ونتوقع أن تتعايش مع تقانات السيموس بالتهجين. فهي سوف تعزِّز الإلكترونيات الميكروية بزيادة وظائفها. وسوف توفِّر المنظومات المكوَّنة من منظومات جزئية مصنَّعة بتقانات مختلفة أكثر الحلول وثوقية واقتصادية. ولن تكون منظومات معالجة المعلومات مقتصرة على المنظومات الإلكترونية فقط، بل ستتضمن المائعية الميكروية Microfluidics، والمُحِسَّات الحيوية Biosensors والمنظومات على رقاقة وغيرها من منظومات معالجة المعلومات المعقدة التي تفوق منظومات السيموس المعهودة.

9.9 الخلاصة Summary

- تُعتبر الإلكترونيات الميكروية واحدة من أكثر طرائق التصنيع التي ابتكرها الإنسان تطوراً.
- وتقانة السيموس هي التقانة المهيمنة.
- تضاعفت أنواع وظائف وأعداد الترانزستورات في الرقاقة مرة كل 18 شهرا خلال الـــ 40 سنة الأخيرة (قانون مور).
- مكَّن تحجيم أبعاد الترانزستورات صناعة الإلكترونيات الميكروية من البقاء على خطى قانون مور:
  - تخفيض مقاس عرض الخط بـــ 30% كل سنتين إلى 3 سنوات.
  - أصبح قانون التحجيم المعمَّم ذا شعبية في الصناعة.
  - أداء محسَّن تجلَّى في ازدياد السرعة بمقدار 30% لكل سنة.
  - انخفاض تكلفة الوظيفة بنحو 25–30% كل سنة.
  - دخل الترانزستور عالم سلم المقاسات النانوية. ويتوقع استمرار التحجيم حتى تصل أطوال بوابات الترانزستورات إلى نحو 8–10 نانو متر.
- حدود التحجيم:
  - تيار ما دون العتبة (تيار حالة الفصل) غير قابل للتحجيم.

- يمكن للإلكترونات الحارة والظاهرة النفقية في الترانزستورات ذات المقاسات الصغيرة أن تصبح مفرطة.
- تؤدي تفاوتات الإشابة إلى تفاوتات كبيرة في فولتية العتبة.
- تزداد كثافة القدرة نتيجة لتيار التسريب بسرعة أكبر من ازدياد القدرة الفعالة وسوف تكون أحد القيود الرئيسية للتحجيم.

• ثمة حاجة إلى بنى ومواد ترانزستورات محسَّنة بغية الاستمرار في التحجيم خلال العقد القادم. والتقانات الواعدة هي:

- السليكون على عازل.
- السليكون الممطوط.
- ترانزستور المفعول المجالي المزدوج البوابة.
- مواد بوابة ذات ثابت عزل كهربائي عال لتحل محل الـــ SiO_2 الشائع.
- سوف تحل إلكترودات بوابات معدنية محل بوابة السليكون المتعدد المعهودة.

• تقانات ما بعد ترانزستورات السيموس المعتادة:

- الإلكترونيات البلاستيكية
- الإلكترونيات الجزيئية
- الإلكترونيات الكمومية
- أنابيب الكربون النانوية

• من المتوقع ألاّ تحل هذه التقانات الجديدة محل السليكون، بل ستتعايش معه:

- تُصنع الركيزة من السيموس وتُكامل مع مكوِّنات جديدة.
- سوف تكون تقانة السليكون أساساً لبنى جديدة نانوية المقاس.
- سوف تظهر منظوماتٌ على رقاقة ذات قدرات كبيرة مكوَّنة من تقانات مختلفة كالإلكترونيات الميكروية ذات المقاسات النانوية والمائعية الميكروية والمُحِسَّات النانوية وتجهيزات نانوية مبتكرة أخرى ومنظومات معالجة معلومات معقدة.

مسائل Questions

1. رقاقة سليكون من النوع p تساوي مقاومتها النوعية 25 Ωcm. افترض أن حركية الثقب في سليكون جَسِيم عند درجة الحرارة 300 K تساوي $400\ cm^2/Vs$، وأن حركية الإلكترون في نفس الظروف تساوي $1300\ cm^2/Vs$.

أ. ما مقدار تركيز الإشابة N_A للذرات المتقبلة في السليكون الجَسِيم؟

ب. ما مقدار تركيز الحاملات الأقلية في السليكون الجَسِيم؟

ج. احسب فولتية فيرمي ϕ_F للسليكون الجَسِيم عند درجة حرارة الغرفة.

د. عند أي درجة حرارة سيكون تركيز الحاملات الجوهري n_i مساوياً مستوى الإشابة؟

2. يتألف العازل الكهربائي لبوابة مكثف MOS من الطبقتين من SiO_2/Si_3N_4، سماكة الطبقة SiO_2 تساوي 0.5 nm، وسماكة الطبقة Si_3N_4 تساوي 0.8 nm. ويساوي مستوى إشابة الركيزة $N_A = 10^{18}\ cm^{-3}$. والبوابة مكوَّنة من طبقة سليكون متعدد n^+. وتساوي شحنة الأكسيد الفعالة $Q_{ox}/q = N_{ox} = 2 \times 10^{11}\ cm^{-3}$.

أ. احسب سماكة الأكسيد المكافئة وسعة العازل الكهربائي C_{eq} لوحدة مساحة.

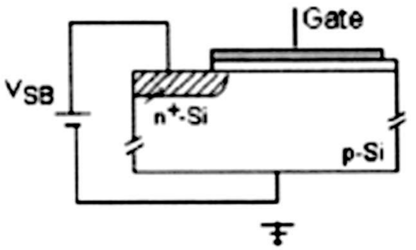
ب. ما الحد الأقصى لعرض طبقة النضوب عندما يُعكس السطح؟

ج. احسب فولتية النطاق المسطح V_{FB} مفترضاً أنه لم يحصل زرع أيوني لضبط فولتية العتبة.

د. احسب قيمة فولتية العتبة V_T.

هـ. افترض أننا نحتاج إلى فولتية عتبة يساوي 0.65 V. ما مقدار جرعة الزرع اللازمة لضبط فولتية العتبة؟ هل تُزرع مانحات أم متقبلات؟

3. يتصف مكثف MOS معدَّل (ثنائي ذو بوابة) بنفس الموسطات المعطاة في المسألة 2. وضِّح وصفياً كيفية تأثُّر الموسطات التالية: x_{dmax}، V_{FB} و V_T.



4. صُنِع ترانزستور NMOS على ركيزة سليكون بمستوى إشابة $N_A = 1\times10^{18}\ cm^{-3}$. وتساوي سماكة الأكسيد 6 nm، ويساوي فولتية العتبة عند درجة حرارة الغرفة 0.45 V.

أ. احسب معامل مفعول الجسم m وميلَيْ ما دون العتبة للترانزستورين NMOS و PMOS عند درجات الحرارة 300 K، 375 K و 77 K. افترض أن مساهمة حالة السطح البيني في معامل مفعول الجسم تساوي 0.15.

ب. احسب تيار التسريب في الــ NMOS عند درجات الحرارة 300 K، 375 K و 77 K عندما يكون $V_G = 0$ V، لترانزستور فيه $W/L = 10$. افترض أن حركية الإلكترونات عند درجات الحرارة المعطاة هي على التتالي: 500، 300، 1800 cm^2/Vs. ويساوي معامل درجة حرارة فولتية العتبة $-0.8\ mV/^oC$.

ج. احسب أيضاً تيار الإشباع عندما يكون $V_G = 2$ V لدرجات الحرارة الثلاث.

د. بغية الحفاظ على تيار تسريب عند درجة الحرارة 77 K مساوياً للتيار عند 300 K، ما أصغر فولتية عتبة يمكن تحقيقه؟ أعطِ قيمة فولتية العتبة عند 77 K و 300 K.

ه. بغية الحفاظ على تيار الإشباع عند درجة الحرارة 77 K مساوياً للتيار عند درجة حرارة الغرفة، كيف يمكن تخفيض فولتية التغذية $V_{GS} = V_{DD}$ عند 77 K؟ افترض أن V_{DD} عند درجة حرارة الغرفة يساوي 2 V.

5. افترض أن سماكة الأكسيد هي $t_{ox} = 1.1$ nm، وأن سماكة طبقة النضوب في بوابة سليكون متعدد هي $t_p = 0.2$ nm.

أ. ما مقدار السعة الكلية للأكسيد وطبقة نضوب السليكون المتعدد؟

ب. افترض أنك تحتاج إلى إبقاء مساهمة مكثف نضوب السليكون المتعدد في سعة الأكسيد الفعال أقل من 10% من تلك السعة. ما الحد الأقصى المقبول لسماكة النضوب t_p لطبقة السليكون المتعدد؟

6. باستعمال قواعد التحجيم عند مجال ثابت، أثبت أن تحجيم تيار الترانزستور I والتأخير وتبديد القدرة يحصل وفقاً لما هو وارد في الجدول 1.9.

7. باستعمال قواعد التحجيم عند فولتية ثابت، أثبت أن تحجيم تيار الترانزستور I والتأخير وتبديد القدرة يحصل وفقاً لما هو وارد في الجدول 1.9.

8. باستعمال قواعد التحجيم عند مجال ثابت، حدِّد قاعدة لتحجيم تيار التسريب فيما دون العتبة.

9. تفترض قواعد التحجيم المعطاة في الجدول 1.9 أن الترانزستور لا يعاني تشبُّع السرعة. ما هي قواعد تحجيم التيار والتأخير وتبديد القدرة في حالة تشبُّع السرعة والتحجيم المعمم؟

10. تُعرَّف مدة الانتقال (Transit time) T_{tr} في الترانزستور بأنها النسبة Q/I_{DS}، حيث Q هي الشحنة في منطقة الانعكاس.

أ. استخرج معادلة مدة الانتقال مفترضاً أن الترانزستور يعمل في المنطقة الخطية. كيف تتغيَّر مدة الانتقال في حالة التحجيم عند فولتية ثابت؟

ب. استخرج معادلة مدة الانتقال عندما يعمل الترانزستور في منطقة الإشباع. يمكنك الافتراض أن الترانزستور ذو قناة طويلة، وأن قيمة الشحنة Q في القناة تساوي ثلثَي الشحنة عندما يكون الترانزستور في المنطقة الخطية.

11. انظر في عازل البوابة الكهربائي التالي:

أ. يساوي ثابت العازل الكهربائي K = 16. ما مقدار سماكة الطبقة اللازمة للحصول على سماكة أكسيد مكافئة EOT تساوي 1 nm؟ افترض أن قيمة K للـــ SiO_2 تساوي 3.9.

ب. يتألف العازل الكهربائي من طبقة ملتقى SiO_2 سماكتها تساوي 0.5 nm. ما مقدار السماكة اللازمة لطبقة ذات ثابت عزل K كبير بغية الحصول على سماكة أكسيد مكافئة إجمالية تساوي 1 nm؟ افترض أن K يساوي 16.

الملحق (أ) ثوابت وخصائص مواد مفيدة

Appendix A. Useful Constants and Materials Properties

شحنة الإلكترون: $q = 1.6\times10^{-19}$ C

سماحية (Permittivity) الفضاء الحر: $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-14}$ F/cm

$\varepsilon_{sio2} = 3.45 \times 10^{-13}$ F/cm (K = 3.9)

$\varepsilon_{si3} = 6.64 \times 10^{-13}$ F/cm (K = 7.5)

$\varepsilon_{si} = 1.06 \times 10^{-12}$ F/cm (K = 11.9

ثابت بولتزمان: $k = 1.38\times10^{-23}$ J/K = 8.62×10^{-5} eV/K

ثابت بلانك: $h = 6.63 \times10^{-34}$ J-s = 4.14×10^{-15} eV-s

kT عند درجة حرارة الغرفة: $kT = 0.0259$ eV

kT/q عند درجة حرارة الغرفة: $kT/q = 25.9$ mV

تركيز الحاملات الجوهري للـــ Si عند درجة حرارة الغرفة: $n_i = 1.5 \times 10^{10}$ cm^{-3}.

حركية الحاملات في السليكون الجَسِيم عند درجة حرارة الغرفة:

$\mu_n \approx 1.500$ cm^2/V-s

$\mu_p \approx 450$ cm^2/V-s

كثافة ذرات السليكون: 5×10^{22} atom /cm^3

فجوة نطاق الطاقة عند درجة حرارة الغرفة:

Si: $E_g = 1.12$ eV

Ge: $E_g = 0.67$ eV

GaAs: $E_g = 1.43$ eV

Si: $E_g \approx 8 - 9$ eV

شدة مجال الانهيار في السليكون: $E_c \approx 3 \times 10^5$ V/cm

مقاومة العازل الكهربائي للانهيار (Dielectric strengths) للـــ SiO_2:

$E_d \approx 5 - 10 \times 10^6$ V/cm

الملحق (ب) موسطات شائعة في سيرورات معالجة السليكون(*)

Appendix B. Typical Si Process Parameters*

0.18 µm معالجة		0.25 µm معالجة		
pMOS	nMOS	pMOS	nMOS	
4	4	5.5	5.5	t_{ox} (nm)
$\times 10^{17}$ 2	$\times 10^{17}$ 1.5	10^{17}	10^{17}	N_{sub} (Cm^{-3})
−0.41	0.36	−0.55	0.42	V_{TO}
120	400	120	400	µ (مجالات منخفضة) $(cm^2/ V\text{-}s)$
10^6 10×	1.4 × 10^5	$\times 10^6$ 1.0	$\times 10^5$ 1.4	V_{max}(m/s)
0.64	0.68	0.62	0.55	γ $(V^{1/2})$

(*) يمكن لموسطات المعالجة الفعلية أن تكون مختلفة.

References المراجع

1. P. Gargini, “The Global Route to Future Semiconductor Technology,” *IEEE Circuits and Devices Magazine*: (March 2002), p. 13.
2. International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS), Semiconductor Industry Association (ISA), 2003 Update (San Jose, 2003), <http://public.itrs.net/>.
3. F. Boeuf, T. Skotnicki, S. Monfray, C. Julien [et al.], *Technical Digest, IEEE International Electron Devices Meeting* (2001), p. 637.
4. B. Yu, H. Wang, A. Joshi, Q. Xiang [et al.], *Technical Digest, IEEE International Electron Devices Meeting* (2001), p. 937.
5. R. Goodall, D. Fandel, A. Allan, P. Landler, and H. R. Huff, *Proceedings Electrochemical Society*: vol. 2 (2002), p. 125.

6. D. Kahng and M. M. Atalla, Silicon-silicon dioxide field induced surface devices, *IRE-AIEE Solid-State Device Research Conference* (Pittsburgh, 1960).

7. G. Moore, *Electronics Magazine*: vol. 39 (1965), p. 114.

8. R. Schaller, *IEEE Spectrum* (June 1997), p. 53.

9. M. Pinto, *Proceedings IEEE International Conference, Solid State Circuits* (2000), p. 26.

10. R. Turton, *The Quantum Dot: A Journey into the Future of Microelectronics* (New York: Oxford University Press, 1995).

11. J. Plummer, M. D. Deal, and P. B. Griffin, *Silicon VLSI Technology* (Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2000).

12. R. Pierret, *Semiconductor Fundamentals: Volume I, 2/E* (Upper Saddle River: Prentice Hall, 1988).

13. B. G. Streetman and S. Banerjee, *Solid State Electronic Devices*, 2nd ed. (Upper Saddle River, Prentice Hall, 2000).

14. R. W. Keyes, *IEEE Transactions on Electron Devices*: vol. 33 (1986), p. 863.

15. K. Rim [et al.], Symposium, VLSI Technology (2002), p. 98.

16. Y. Taur and T. Ning, *Fundamentals of Modern VLSI Devices* (New York: Cambridge University Press, 1998).

17. D. Buss, *Digest of the 2002 IEEE International Solid-State Circuit Conference* (2002), p. 3.

18. E. J. Novak, *IBM Journal of Research and Development*: vol. 46 (2002), p. 169.

19. P. Gelsinger, *Digest of the 2001 IEEE International Solid-State Circuit Conference* (2001), p. 3.

20. D. Frank, R. Dennard, E. Nowak, P. Solomon, Y. Taur, and H. S. Wong, *P. IEEE*, vol. 89 (2001), p. 259.

21. S. Krishnan and J. G. Fossum, *IEEE Circuits Device* (July 1998), p. 32.

22. M. Palella and J. Fossum, *IEEE Transactions on Electron Devices*: vol. 49 (2002), p. 96.

23. H. S. Wong [et al.], IEEE IEDM Technical Digest, 407 (1998).

24. M. Jurczak [et al.], *IEEE Transactions on Electron Devices*: vol. 47 (2000), p. 2179.

25. L. Geppert, *IEEE Spectrum* (October 2002), p. 28.

26. R. M. Wallace and G. Wilk, *MRS Bulletin* (March 2002), p. 192.

27. P. H. Wong, *IBM Journal of Research and Development:* vol. 46 (2002), p. 133.

28. J. M. Hergenrother [et al.] IEDM, 3.11 (December 2001).

29. Y. Taur, *IBM Journal of Research and Development*: vol. 46 (2002), p. 213.

30. F. G. Pikus and K. K. Likharev, *Applied Physics Letters*: vol. 71 (1997), p. 3661.

31. C. Svensson, *Technical Digest IEEE International Solid-State Circuits Conference*, S28 (February 2003).

32. E. J. Nowak, *IBM Journal of Research and Development*: vol. 46 (2002), p. 169.

33. P. H. Wong [et al.], *P. IEEE*: vol. 87(1999), p. 537.

34. X. Huang [et al.], Technical Digest IEDM, 67 (1999).

35. D. Hisamoto [et al.], IEEE T. Electron Dev. 47,2320 (2000).

36. Y. K. Choi [et al.], *Technical Digest IEDM* (2001), p. 421.

37. J. Huchby, G. Bourianoff, V. Zhirnov, and J. Brewer, Extending the Road beyond CMOS, *IEEE Circuits and Device Magazine* (March 2002), p. 28.

38. R. Compano, ed., *Technology Roadmap for Nanoelectronics*, 2nd ed., European Commission Information Society Programme, (2000). <ftp://ftp.cordis.lu/pub/ist/docs/fetnidrm.zip>.

39. A. Steane and E. Rieffel, *IEEE Computer* (January 2000), p. 38.

40. D. DiVincenzo, *Technical Digest IEDM* (2000), p. 12.

41. S. Forrest [et al.], *IEEE Spectrum* (August 2000), p. 29.

42. “Ten Technologies that Will Change the World,” *MIT Technology Review* (February 2001), p. 97.

43. D. Rothman, “Molecular Computing,” *MIT Technology Review* (May-June 2000), p. 53.

44. P. Colling and P. Avouris, *Scientific American*, vol. 62 (December 2000).

45. J. Appenzeiler, Ph. Avouris, V. Derycke, R. Martel, and S. Wind, *39th Proceedings of the Design Automation Conference* (2002), p. 94.

46. “Nanotube Industry Means Business,” *Smalltimes*: vol. 2 (July-August 2002), p. 32.

الفصل العاشر

الإلكترونيات الجزيئية

Molecular Electronics

ميكائيل زفولاك(*)

قسم الفيزياء، معهد كاليفورنيا للتقانة، باسادينا، كاليفورنيا.

ماسيمليانو دي فِنترا(**)

قسم الفيزياء، جامعة كاليفورنيا، سان دييغو، لاجولاّ، كاليفورنيا.

وفقاً لما نوقش في الفصل السابق، تقترب تقانة الحواسيب (الإلكترونيات الميكروية) القائمة على السليكون بسرعة من حدودها النهائية. ولذا يجري استقصاء تقانات بديلة، والإلكترونيات الجزيئية هي إحدى هذه البدائل. يمكن تعريف الإلكترونيات الجزيئية عموماً بأنها حقل فرعي من التقانة النانوية التي تنظر في استعمال جزيئات إفرادية أو مجموعات صغيرة من الجزيئات مكونات في التطبيقات الإلكترونية. وفي هذا السياق، يمكن للأجهزة الإلكترونية الجزيئية أن تكون الجيل الجديد من الترانزستورات والمحِسَّات والدارات. ويمكن لمقاسات أشكال العناصر المصنوعة من الجزيئات أن تصل بصغرها حتى 1 nm، وهذا ما يمكِّن من تمديد صلاحية قانون مور سنوات عديدة أخرى

(*) Michael Zwolak, Physics Department, California Institute of Technology, Pasadena, CA.

(**) Massimiliano Di Ventra, Department of Physics, University of California, San Diego, Ka Jolla, CA.

إذا استطعنا مكاملة تلك العناصر في دارات. يُضاف إلى ذلك أنه برغم أن طريقة العمل المنظورة للعديد من الأجهزة الجزيئية تحاكي طريقة عمل الأجهزة الشائعة، فإن العالم الكمومي يفتح إمكانات جديدة لاستعمال تلك الأجهزة.

اقتُرِحت فكرة استعمال الجزيئات مكونات في الإلكترونيات قبل أكثر من عقدين[1]. إلا أننا لم نرَ ازدياداً في الاهتمام بهذا المجال إلا في العقد الأخير. ويعود ذلك جزئياً إلى نمو مقدرتنا على صنع توصيلات بمقاسات نانومترية يمكنها أن تستوعب عدداً صغيراً من الجزيئات فيما بينها، وإلى تطوُّر التجميع الجزيئي الذاتي أيضاً. إلا أن الطرائق المستعملة لصنع نماذج أولية صعبة السيطرة عليها في أغلب الأحيان، وهي ليست جاهزة حتى الآن للتمكين من القيام بالخطوة الضرورية للتصنيع التجاري. ومع ذلك، يشهد مجال الإلكترونيات الجزيئية نمواً هائلاً يرافقه ظهور أفكار جديدة بمعدل مذهل.

سوف نقدِّم في هذا الفصل نظرة إجمالية محدودة إلى هذا المجال، لا مراجعة شاملة له. وهذا يعني ببساطة أننا سوف ننتقي بضعة أمثلة من المنشورات العلمية لمناقشتها ضمن السياق العام للظواهر الفيزيائية التي نلاحظها على المقياس النانوي. وعلى وجه الخصوص، سوف نناقش طرائق تجميع وقياس الأجهزة الجزيئية، ونقدِّم خصائصها الكهربائية، ونعرض العوامل المختلفة التي تؤثر في خواصها. وسوف نناقش أيضاً آليات نقل الشحنة الممكنة في هذه الأجهزة، وفي النهاية سوف نعرض طرائق مكاملة تلك الأجهزة والصعوبات المقترنة بها نتيجة للعمل بمقاسات بذلك الصغر. وسوف نركِّز اهتمامنا في خواص النقل الكهربائي في الجزيئات العضوية والفليرينات الصغيرة. وسوف نناقش أيضاً باختصار إمكان استعمال الدنا DNA في الإلكترونيات. أما الأجهزة الإلكترونية القائمة على الأنابيب النانوية وخواص نقلها للكهرباء، فقد نوقشت في الفصل السابق والفصل السادس.

1.10 أدوات وطرائق بناء وقياس الأجهزة الجزيئية

Tools and ways to build and probe molecular devices

ثمة مكوّنان اثنان ضروريان لصنع جهاز جزيئية، هما فجوة ذات أبعاد نانوية وطريقة لترتيب جزيء أو أكثر ضمنها. والطريقتان الرئيسيتان اللتان اتُّبِعتا في السنوات

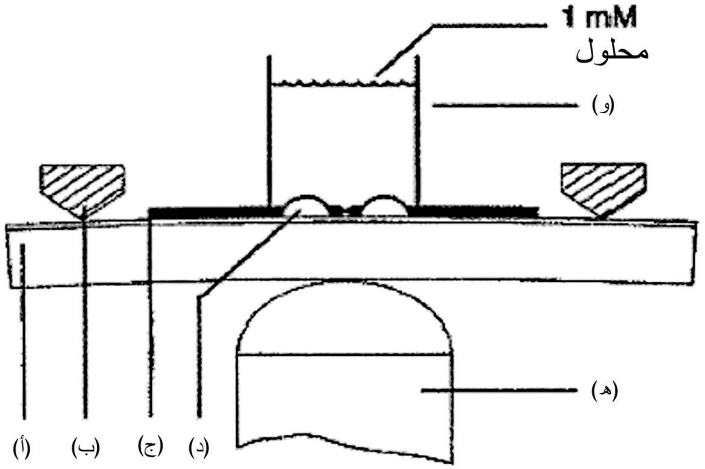
الأخيرة لصنع فجوة نانوية المقاس هما تقنية وصلة الكسر[2] Break-junction وطريقة الهجرة الكهربائية[3] Electromigration. يمكن من حيث المبدأ استعمال هاتين الطريقتين، مع خاصية التجميع الذاتي لبعض الجزيئات على سطوح معدنية، لتكوين وصلات نانوية وحيدة الجزيء. لقد نوقش التجميع الذاتي بإسهاب في الفصل 2، لكننا نذكِّر هنا بأن مبدأه الأساسي يقوم على استغلال التأثيرات الكيميائية المتبادلة لتكوين بنية ذات مقاس نانوي. ومن أمثلة هذه التأثيرات المتبادلة في مجال الإلكترونيات الجزيئية ربط مجموعة الثيول -(S-H-) مع سطح من الذهب. وسوف نناقش لاحقاً في هذا المقطع استعمال مجهر المسح النفقي Scanning tunneling microscope STM لقياس موصلية جزيئات مجمعة ذاتياً على سطح معدني.

1.1.10 تقنية وصلة الكسر Break-Junction technique

تنجم وصلة الكسر عن كسر سلك معدني رفيع لتكوين فجوة صغيرة جداً يمكن وضع جزيء أو مجموعة جزيئات ضمنها. وقد طُوِّرت هذه الطريقة في أواخر ثمانينيات القرن الماضي وأوائل تسعينياته[4].

عادة، يُصنع سلك معدني رفيع باستعمال التقنيات الشائعة، ومنها الطباعة الضوئية أو الطباعة بالحزمة الإلكترونية (انظر الفصل الأول) على ركيزة مرنة من قبيل الإيميد المتعدد Polyimide. أو يمكن أيضاً لصق سلك رفيع بالركيزة بواسطة إيوكسي. ثم تُستعمل أداة حادة أو حزمة إلكترونية لثلم السلك. ثم يُكسر السلك عند الثلم بحني الركيزة التي تبقى سليمة نتيجة مرونتها. ثم يُرخى الانحناء قليلاً لإعادة جزأي السلك إلى التلامس من جديد. ويُستعمل لكسر السلك وضبط عرض الفجوة بين جزأيه مشغل كهرضغطي Piezoelectric actuator يُصنع من مادة سيراميكية عادة، لتحقيق ضبط دقيق للمسافة بين الجزأين. تتمدَّد المادة الكهرضغطية حين تطبيق فولتية خارجية عليها. لذا توضع تحت الركيزة التي تنحني حين تمددها. وكلما انحنت الركيزة أكثر، كانت الفجوة بين السلكين أكبر.

يبيِّن الشكل 1.10 تجربة شائعة لهذا النوع من الوصلة التي تسمى بوصلة الكسر المتحكَّم فيها ميكانيكياً.

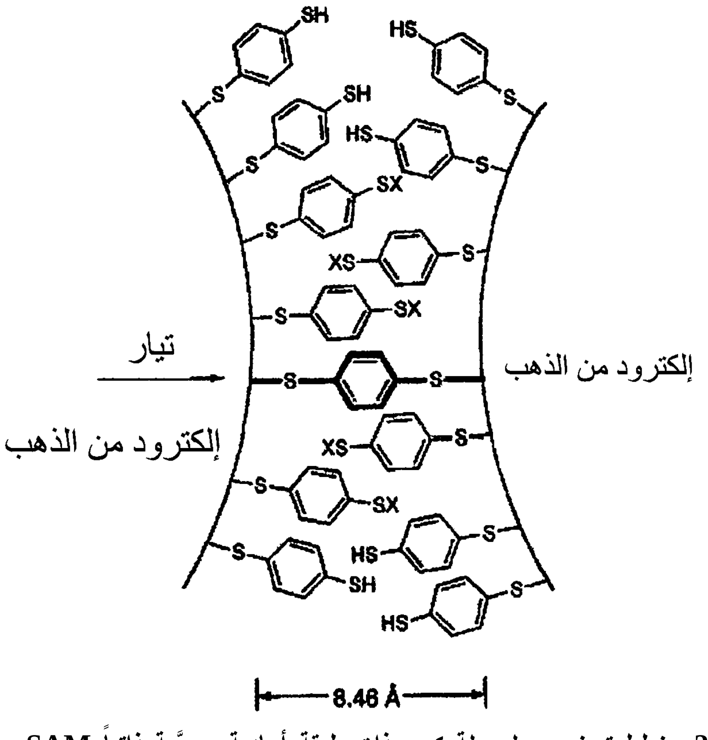


الشكل 1.10 تجربة وصلة كسر مُتحكَّم فيها ميكانيكياً. (أ) ركيزة مرنة، (ب) حامل عدَّاد، (ج) سلك مثلوم، (د) لاصق التماسَّين، (هــ) عنصر كهرضغطي، (و) محلول يحتوي على الجزيء موضوع الاهتمام. (من المرجع 2 بعد موافقة الرابطة الأمريكية لتقدم العلوم).

هناك مزايا رئيسية عديدة لتقنية وصلة الكسر. فهي يُمكن أن تُنفَّذ ضمن مجال من درجات الحرارة يمتد من درجة حرارة الغرفة حتى درجات حرارة منخفضة في ظروف التخلية الشديدة، وبالترافق مع ترتيبات لتجارب أخرى. وهي تتصف أيضاً بمعدل نجاح عالٍ، بمعنى أنه يمكن تكرار صنع الوصلة النانوية بنفس المواصفات تقريباً. ونظراً إلى أن ضبط مقاس الفجوة يحصل بحني الركيزة، فإنه يُتوقع أن تكون تفاوتات المقاس صغيرة، ويعود ذلك إلى أن مقاس الفجوة يتغير بمقدار أقل من مقدار تمدد العنصر الكهرضغطي بسبب الترتيب الهندسي للتجربة (يسمى هذا المفعول بعامل التخفيض). وهذا ما يُمكِّن من التحكُّم الدقيق بمقاس الفجوة.

جرى في البداية قياس موصلية جزيئات البنزين–4,1 – ثنائي الثيوليت Benzene-1,4-dithiolate باستعمال هذه التقنية[2]. فقد لُصِق سلك مثلوم من الذهب على الركيزة، فتجمَّعت الجزيئات ذاتياً فوق سطح الذهب بامتزاز مجموعة الثيول وتكوَّنت طبقة أحادية مجمعة ذاتياً Self Assembled Monolayer SAM. ثم كُسِر سلك الذهب في المحلول، فأدى ذلك إلى تكوين طبقة أحادية مجمَّعة ذاتياً حول رأسَي الذهب المتشكِّلَيْن حديثاً (نشير إلى أننا لا نقصد بالكلمة "رأس" بالضرورة نهاية وحيدة الذرة للسلك). ثم بُخِّر المحلول، وقُرِّب طرفَا السلك من بعضهما البعض حتى حصول النقل الكهربائي. ويعتقد أنه عند هذه النقطة

يصِل الجزيء المنفرد بين رأسَي الذهب. وقد قُدِّرت المسافة بين رأسَي الذهب بنحو 0.8 nm، أي بما يكفي لاحتضان جزيء البنزين-4,1- ثنائي الثيوليت. يبيِّن الشكل 2.10 مخططاً توضيحياً لوصلة الكسر التي صُنعت في هذه التجربة، ويتضمن المقطع 2.10 الوارد لاحقاً مناقشة نتائجها. نشير هنا إلى أنه برغم إمكان التحكُّم في تباعد طرفي الوصلة النانوية ببعض الدقة، فإنه ليس من الواضح تماماً ما هو عدد الجزيئات التي تجسِر الفجوة، وما هي تشكيلة الربط الفعلية لرأسَي الذهب.



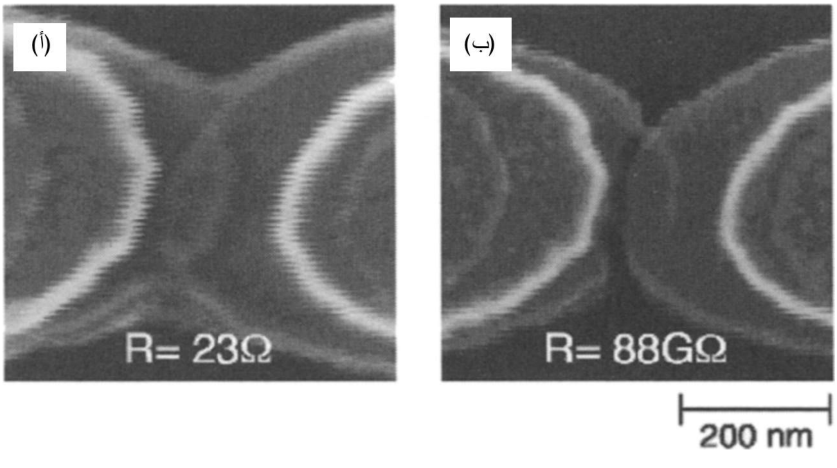
الشكل 2.10 مخطط توضيحي لوصلة كسر ذات طبقة أحادية مجمَّعة ذاتياً SAM من جزيئات البنزين-4,1 – ثنائي الثيوليت. (من المرجع 2 بعد موافقة الرابطة الأمريكية لتقدم العلوم).

2.1.10 تكوين فجوات نانوية بالهجرة كهربائية

Forming nanogaps with electromigration

الطريقة الأخرى لتكوين وصلات نانوية المقاس هي استغلال ظاهرة فيزيائية تعرف بالهجرة الكهربائية (Electromigration). يمكن للإلكترونات المنتشرة عبر موصل أن تُبعثِر الذرات بعيداً عن مواقع توازنها. وإذا كانت كثافة التيار كبيرة بقدر كافٍ، أي إذا

حصل عدد كبير من حوادث البعثرة تلك، أمكن للذرات أن تتحرك على طول الموصل مخلِّفة ثقوباً في أمكنتها. لا تزال هجرة الإلكترونات تمثِّل مصدر قلق كبير لصناعة الإلكترونيات الميكروية لأنها آلية الإخفاق الرئيسية في دارات أنصاف الموصلات. إلا أنه يمكن استغلالها في إطار الإلكترونيات الجزيئية على نحو مفيد[5]. يُصنع سلك نانوي أولاً باستعمال الطباعة بالحزمة الإلكترونية. ثم تُكوَّن فجوة نانوية المقاس بالتحكُّم في مقدار التيار الذي يمر في السلك. وفي أثناء زيادة التيار الكهربائي، تُقاس موصلية السلك بواسطة مجس فولتية. عند شدات التيار الصغيرة، لم تتغير موصلية السلك، لكن حين زيادتها، لوحِظ تغير في المقاومة، وهذا ما يشير إلى بداية الهجرة الكهربائية. وبزيادة إضافية للتيار، تهبط الموصلية إلى الصفر تقريباً دالة على أن فجوة قد تكوَّنت. يُقدَّر عرض الفجوة بنحو 1 nm، وذلك بناء على مقدار المقاومة النفقية بين الإلكترودين المتكوِّنين حديثاً. ويبدو أن هذه السيرورة قابلة جداً للتكرار مع نفس النتائج إذا كان قطر السلك نحو بضعة نانومترات[5]. يبين الشكل 3.10 صورة مجهر المسح إلكتروني (SEM) لسلك الذهب قبل الانقطاع [الشكل 3.10–أ] وبعده [الشكل 3.10–ب]. ويمكن دمج هذه التقنية مع التجميع الذاتي لتكوين وصلة جزيئية بطريقة مشابهة لتقنية وصلة الكسر. وعلى غرار حالة وصلة الكسر المتحكَّم فيها ميكانيكياً، ليس من الواضح ما هو عدد الجزيئات التي تجسر الفجوة النانوية، وما هو شكل الارتباط بين الإلكترودين.

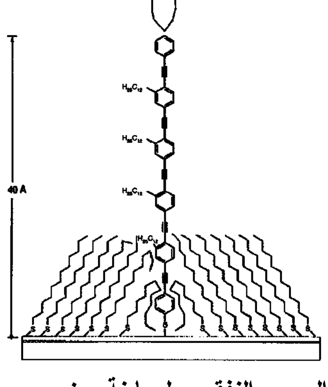


الشكل 3.10 صورة مجهر مسح إلكتروني لسلك من الذهب (أ) قبل الهجرة الكهربائية و (ب) بعدها. (من المرجع 5 بعد موافقة المعهد الأمريكي للفيزياء).

3.1.10 سبر الجزيئات المنفردة Probing individual molecules

يمكن الحصول على معلومات عن خواص النقل في الجزيئات باستعمال مجهر المسح النفقي STM أيضاً (انظر الفصل الثالث). تتجمَّع الجزيئات ذاتياً أولاً على سطح إلكترود معدني، ثم يُستعمل رأس المسح النفقي بوصفه تماساً ثانياً. وهذا موضَّح في الشكل 4.10 الذي يبيِّن جزيئاً واحداً بين رأس مجهر المسح النفقي وسطح الإلكترود.

ووفقاً لما نوقش في الفصل الثالث، يعتمد عمل مجهر المسح النفقي على ما يسمى التيار النفقي، أي على حقيقة أنه يمكن لجسيم أن يخترق منطقة طاقة محظورة عادة. في الشكل 4.10، يتدفق التيار النفقي بين رأس مجهر المسح النفقي والعينة التي يجري قياسها عندما يكون الرأس قريباً بقدر كاف منها (أي على مسافة تقل عن 1 nm عموماً). ويُحرَّك الرأس باتجاه السطح بطريقة مشابهة لطريقة ضبط فجوة وصلة الكسر: يُستعمل عنصر كهرضغطي مطبَّق عليه فولتية لتغيير ارتفاع الرأس إلى أن يتدفق التيار. ويمكن مسح العينة كلها بتغيير ارتفاع الرأس، مثلاً، للحفاظ على تيار نفقي ثابت، وبهذه الطريقة نحصل على خريطة لارتفاعات تضاريس السطح. ولقياس موصلية الجزيئات إفرادياً، توقَف دارة التغذية الراجعة، التي تتحكم في ارتفاع رأس المجهر، عن العمل بغية تثبيت الرأس في موقعه حيث يجري قياس خصائص التيار–الفولتية (*I-V*) بتغيير الفولتية الخارجية وتسجيل مقدار التيار المار عبر العينة. من المهم الانتباه إلى أن الموصلية المقاسة هنا يمكن أن تخص مجموعة صغيرة من الجزيئات، لا جزيئاً واحداً بالضرورة. وثمة طريقة أخرى لقياس خصائص تيار–فولتية العينة هي باستعمال مجهر المسح النفقي ذي التيار المتناوب. فبتطبيق تيار متناوب بين الرأس وسطح الإلكترود المعدني، يمكن إجراء قياس للتيار يعتمد على التردد.



الشكل 4.10 يُستعمل مجهر المسح النفقي لمعاينة جزيء وحيد وسبر انتقال الشحنة على طوله. (من المرجع 7 بعد موافقة معهد مهندسي الكهرباء والإلكترونيات).

لقد كان استعمال مجهر المسح النفقي لقياس خصائص تيار – فولتية الجزيئات عملياً واحداً من أولى طرائق الحصول على معلومات عن خصائص النقل فيها. إلا أن هذه الطريقة تعاني بعض المحدوديات. فمقدار التيار يمكن أن يعتمد على نحو كبير على الحاجز النفقي بين رأس المجهر والجزيء، وهذا ما يؤدي إلى إدخال مقاومة "تماس" إضافية غير مرغوب بها. إلا أنه يمكن تصحيح ذلك جزئياً بإضافة مجموعة ثيول، على سبيل المثال، إلى نهاية الجزيء ثم ربطها بجسيم ذهب نانوي[6]. وحينئذ يمكن للجسيم النانوي أن يكوِّن تماساً مع رأس المجهر. لكن ذلك يسبِّب ارتياباً إضافياً في قيمة التيار المقاس نتيجة لمقاس الجسيم ولكيفية ملامسته لرأس المجهر. وثمة مثلبة (Disadvantage) أخرى هي أنه من غير المرجح للجزيئات المنفردة أن تصطف متعامدة مع السطح. والحل الممكن لهذه المشكلة هو استعمال طبقة أحادية من الجزيئات الذاتية التجميع SAM "العازلة" لسبر مجموعة صغيرة من الجزيئات "الموصلة" وفقاً للمبيَّن في الشكل[7] 4.10. نطلق صفة "العازل" هنا على جزيء معين وُجِد أن مقاومته أكبر كثيراً من مقاومة الجزيء موضوع الاهتمام في تجربة مشابهة.

على سبيل المثال، يمكن استعمال ثيول الألكان (Alkanethiol) لتكوين طبقة أحادية مساعِدة ذاتية التجميع SAM، وبعدئذ تُوضَّع الجزيئات المرافقة π π-conjugated (التي يجب أن تكون طويلة بحيث تلتصق بعيداً عن الطبقة الأحادية الذاتية التجميع ويمكن تحديد موقعها بواسطة مجهر المسح النفقي) [8]. وقد أُثبِت أن الجزيئات موضوع الاهتمام تحشر نفسها في مناطق عيوب الطبقة الأحادية المساعِدة الذاتية التجميع، وهي المناطق التي تتغير فيها اتجاهات جزيئات الطبقة الأحادية. وبهذه الطريقة، تُسبر الجزيئات موضوع الاهتمام بواسطة الطبقة الأحادية الذاتية التجميع ويُحدَّد موقعها بواسطة مجهر المسح النفقي، وبعدئذ يمكن قياس موصليتها.

وعلى نحو مشابه يمكن قياس موصلية الجزيئات منفردة أو في مجموعات صغيرة باستعمال مجهر القوة الذرية AFM (Atomic Force Microscope) [انظر الفصل الأول]. هنا، يُثبَّت رأس المجهر في نهاية ناتىء يجري تحريكها فوق العينة (أو يجري تحريك العينة) باستعمال عنصر كهرضغطي. ويتحرَّك الرأس صعوداً ونزولاً تبعاً لارتفاع المنطقة المحلية من العينة. وتنعكس حزمة ليزرية عن ظهر الناتىء، وتكشف ديودات ضوئية متعددة المقاطع حركة الحزمة. هناك نمطان لعمل مجهر القوة الذرية، نمط من دون ربح ونمط مع ربح عال (قوة ثابتة). في النمط الأول، يُحرَّك الرأس عبر

العينة، وينحني الناتىء وتُبدي قوة إضافية حيث تكون العينة عالية. فإذا كان المجهر معايرا لتحقيق ذلك، أمكن مسح السطح واستنتاج ارتفاع تضاريسه. أما في حالة الربح العالي، فيُضبط ارتفاع العينة أو الناتىء بحيث لا يحصل انحناء إضافي للناتىء، وهذا ما يُعطي قوة ثابتة. ويمكن إجراء قياس موصلية طبقة أحادية ذاتية التجميع SAM بواسطة مجهر القوة الذرية (مجهر ذو مجسٍّ موصل) بتطبيق فولتية بين الناتىء (أو الرأس) والركيزة التي تتجمَّع عليها العينة.

2.10 قياسات الموصلية **Conductance measurments**

ناقشنا في المقطع السابق طرائق قياس خصائص التيار–الفولتية *I-V* لجزيئات منفردة أو لمجموعات صغيرة من الجزيئات. ونحن جاهزون الآن لمناقشة بعض القياسات الواردة في المنشورات العلمية. وعوضاً عن مراجعة جميع القياسات التي أُجريت حتى الآن (فذلك خارج نطاق اهتمام هذا الفصل)، سوف ننتقي بعضاً منها يتصف بنتائج متباينة. فذلك يمكّننا من عرض آليات النقل المختلفة التي يُعتقد بأنها تحصل في هذه المنظومات. لكننا نلفت نظر القارئ إلى أن هذا الحقل سريع التغير، وأن مزيداً من آليات التحكُّم في التجارب في قيد الظهور. لذا فإن العديد من التفسيرات الفيزيائية التي سوف نقدِّمها يمكن أن تتغير في المستقبل القريب.

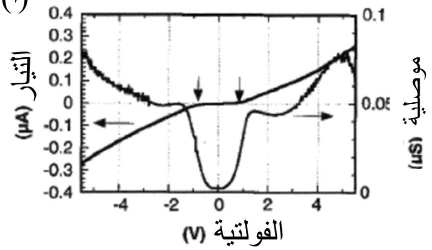
1.2.10 مقاومة التماس والموصلية المُستَكمَمَة

Contact resistance and quantized conductance

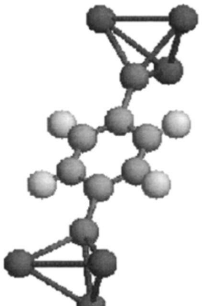
ثمة نموذج لجهاز جزيئية أثار الكثير من الاهتمام نظرياً وتجريبياً، ويتألف من جزيء بنزين–1،4– ثنائي الثيوليت بين إلكترودين من الذهب. لقد ناقشنا في المقطع السابق كيفية صنع هذه الجهاز بالتجميع الذاتي ووصلة الكسر المتحكَّم فيها ميكانيكياً. ويبيِّن الشكل 5.10–أ خصائص تيار– فولتية تلك التجهيزة، ويُري الشكل 5.10– ب مخططاً لتشكيلة ذرية ممكنة لها. ويُفترض أن ذرات هيدروجين مجموعات الثيول (–S–H) تنطلق من كل من نهايتي الجزيء فترتبط ذرات الكبريت بقوة مع سطح رأسين من الذهب. وتُبدي خصائص التيار–الفولتية سلوكاً لاخطياً وتظهر قيم عظمى وصغرى في الموصلية بوصفها دالة لفولتية الانحياز. ويتصف الجزيء الذي من هذا القبيل بعدة حالات إلكترونية ممتلئة بإلكترونات حتى أعلى مدار جزيئي مشغول (Highest Occupied Molecular Orbit HOMO) يقع تحت أدنى مدار جزيئي غير مشغول (Lowest Unoccupied Molecular Orbit LUMO) ببضعة إلكترون فولط. وعندما يلامس الجزيء

إلكتروديْ الذهب تتوسَّع هذه الحالات ويتولَّد مستوى فيرمي بين الـــ HOMO والـــ LUMO [انظر الشكل 6.10–أ]. وبزيادة فولتية الانحياز، يمكن لإحدى حالات الجزيء الإلكترونية أن تصطف مع الكمونات الكيميائية اليمنى أو اليسرى مؤدية إلى ظهور قيمة عظمى في الموصلية [انظر الشكل 6.10–ب]. تُعرف هذه الظاهرة بـــ "عبور النفق الرنيني Resonant tunneling"، وقد لُجِئ إليها بغرض تفسير القيم الصغرى والعظمى المشاهدة في هذه التجربة[9,10]. ولم تُشاهد في هذه التجربة المقاومة التفاضلية السالبة، وهي ظاهرة مقترنة أيضاً بعبور النفق الرنيني (انظر ما يلي). والشيء الذي لم تستطع النظرية تفسيره حتى الآن هو المقاومة الكبيرة التي لوحظت في هذه التجربة وفي العديد من التجارب الأخرى التي أُجريت باستعمال جزيئات عضوية. وهذا يقودنا إلى التساؤل عن الشيء الذي يحدد بالفعل المقاومة في وصلة نانوية المقاس.

(أ)



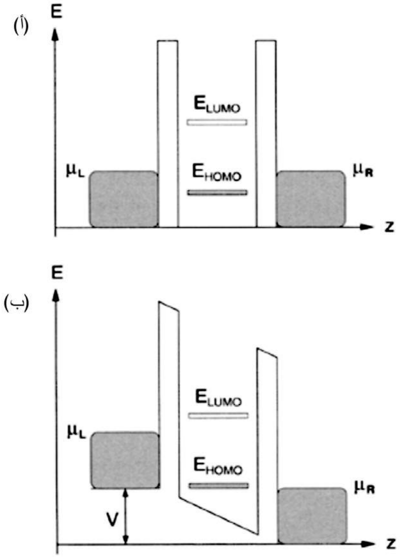
(ب)



الشكل 5.10 (أ) خصائص التيار–الفولتية للبنزين–4،1– ثنائي الثيوليت بين إلكترودين من الذهب. (من المرجع 2 بعد موافقة الرابطة الأمريكية لتطوير العلوم) (ب) مخطط لجزيء على تماس مع إلكترودين من الذهب مثِّل هنا بثلاث ذرات ذهب.

يوجد في الإلكترودين العديد من الأنماط الحاملة للتيار (عدد لا نهائي من حيث الجوهر)، في حين أنه توجد في الوصلة، والجزيء خاصة، بضعة أنماط فقط. إذن، عندما يجري تيار من إلكترود إلى الوصلة، يجب أن يُعيد توزيع نفسه على بضعة الأنماط

المتاحة. وتؤدي إعادة التوزيع هذه إلى نشوء مقاومة تماس متناسبة عكساً مع عدد الأنماط الموجودة في الوصلة ومع احتمال عبور الإلكترون للوصلة في كل نمط (احتمال الانتقال). وكلما كان عدد الأنماط في الوصلة أكبر، كانت المقاومة الناجمة عن إعادة التوزيع أقل. وإذا كان ثمة نمط واحد متاح فقط، وكان احتمال الانتقال من خلاله يساوي الواحد، وجبت مشاهدة موصلية (عكس المقاومة) تساوي $2e^2/h$، حيث e هي شحنة الإلكترون و h هو ثابت بلانك. تعرَف هذه الظاهرة بالموصلية المُستَكْمَمة (Quantized conductance) التي تعني أن حتى السلك المثالي سوف يُبدي مقاومة كبيرة تساوي نحو 12.9 kΩ. تمثِّل هذه المقاومة مقاومة التماس المقترنة بكل نمط، أي إنها ليست مقاومة السلك نفسه، بل تقترن بإعادة توزيع الأنماط الحاملة للتيار في التماس في مكان الاتصال بالموصل (للاطلاع على مناقشة أكثر تفصيلاً يمكن للقارئ العودة إلى المرجع 11). ويمكن لمقاومة التماس الكبيرة أن تؤثر في أداء الجهاز بطرائق كثيرة. على سبيل المثال، يمكنها تخفيض سرعة عمل الجهاز أو تسهيل التبعثر غير المرن (الذي يؤدي إلى تسخين التجهيزة).



الشكل 6.10 (أ) مخطط طاقة وصلة جزيئية يقع فيه مستوى فيرمي في الفجوة الموجودة بين الـــ HOMO والـــ LUMO في الجزيء. وقد رُسمت الحالتان HOMO و LUMO بوصفيهما مستويَيْ طاقة موسَّعين نتيجة تفاعلهما مع الإلكترودين. (ب) ومع ازدياد الفولتية، تصطف الـــ HOMO أو الـــ LUMO مع مستوى فيرمي في الإلكترود الأيمن أو الأيسر، ويؤدي ذلك إلى ازدياد قيمة التيار.

لوحظت الموصلية المُستَكْمَمة، على سبيل المثال، في تجارب وصلة الكسر حيث قيست موصلية سلك الذهب بدلالة الزمن في أثناء انكسار السلك[12]. ويعتقد في هذه الحالة بأن الموصلية المستَكْمَمة هي نتيجة مباشرة لتكوُّن سلاسل خطية من عدد قليل من ذرات الذهب التي يُسهم كل منها بعدد قليل من قنوات الموصلية[12]. من جهة أخرى، نادراً ما شوهدت الموصلية المستَكْمَمة في الأجهزة الجزيئية. وفي الواقع، تتصف تلك الأجهزة بمقاومة عالية جداً. ويمكن تفسير ذلك بما يلي: يتحدَّد عدد القنوات التي يمكن الوصول إليها عند درجة حرارة الصفر بعدد الحالات ذات الطاقات الموجودة بين مستويي فيرمي في الإلكترودين. وعندما يكون الجزيء على تماس مع الإلكترودين يوجد مقدار (كثافة) صغير من الحالات بين الــ **HOMO** والــ **LUMO** الناجمة عن وجود الإلكترودين. لذا يُبدي الجزيء مقاومة كبيرة لتدفق التيار. ويتعلق مقدار المقاومة في الوصلات الجزيئية بمقدار التراكب بين الحالات الإلكترونية للجزيء وحالات التوصيل في الإلكترودين. ويحدِّد هذا التراكب احتمال انتقال إلكترون فعلياً عبر الجزيء. ويمكن للتراكب الضعيف أن ينتج على سبيل المثال من التوزُّع المكاني للمدارات الجزيئية أو من التماس الفيزيائي الضعيف (على غرار تجارب مجهر المسح النفقي) الذي يجعل الحالات الإلكترونية للإلكترود والجزيء تنفصل مكانياً عن بعضها البعض.

تتجلى المقاومة الناتجة من التراكب الضعيف للحالات الإلكترونية بوضوح في تجربة وصلة الكسر المصنوعة من جزيئات البنزين- 1،4- ثنائي الثيوليت. يُري الشكل 5.10- ب تشكيلة ذرية ممكنة لهذه المنظومة. في هذه الحالة، ترتبط ذرتا الكبريت عند كل نهاية من الجزيء مع إلكترودي الذهب بقوة. ونعني بـــ "بقوة" أن الطاقة اللازمة لكسر رابط الكبريت والذهب هائلة (من رتبةٍ بضعةٍ ev). ولكن تماس الكبريت والذهب ضعيف من حيث احتمالات النقل: يُحرِّض هذا التماس تراكباً سيئاً للحالات الإلكترونية الجزيئية المسؤولة عن النقل مع حالات التوصيل في الإلكترودين[10]. لكن إذا كان التماس بواسطة ذرة ذهب واحدة مرتبطة بالكبريت، كان ثمة تراكب أكثر سوءاً لحالات موصلية الوصلة والإلكترود، وهذا ما يُعطي مقاومة أكبر.

لقد أدت حقيقة أن الشكل الهندسي للتماس يمكن أن يغير المقاومة كثيراً إلى جدل كبير حول التشكيلة الذرية الفعلية لهذه المنظومات. فقد كان العمل النظري على توافق جيد تقريباً مع النتائج التجريبية الخاصة بشكل منحنى خصائص التيار-الفولتية *I-V*، لكنه كان مخالفاً فيما يخص المقادير المطلقة للتيار[9،10،13]. وقد عُزي جزء من عدم التوافق هذا إلى

دور الشكل الهندسي للتماس في تغيير مقاومة الوصلة. وكان هذا صحيحاً عموماً مع العديد من الأجهزة الجزيئية المذكورة في المنشورات العلمية. ولفهم هذه المشكلة فهما أفضل يجب أن نتذكَّر أن الأجهزة الجزيئية تُصنع عادة إما بتقنية وصلة الكسر المتحكَّم فيها ميكانيكياً، أو بالهجرة الكهربائية. وكل من التقنيتين يُنتِج تماسات نانوية مجهولة الشكل الهندسي: فالمناطق الذرية حيث يُفترض أن الجزيئات ترتبط بالإلكترودين ليست بالضرورة ناعمة أو متناظرة على جانبي الوصلة. يُضاف إلى ذلك أنه يمكن للجزيئات أن تلتصق بطرف واحد فقط من الوصلة بدون الآخر، أو يمكن لعدة جزيئات أن تقيم جسراً بين الإلكترودين جاعلة التيار يتدفق عبر مسارات مختلفة[14].

وبيَّنت تقارير نظرية جديدة أيضاً أن الامتزاز غير المقصود لأجناس ذرات من قبيل الأكسجين على سطح الإلكترود بالقرب من الجزيء (بدون الالتصاق به بالضرورة) يمكن أن يغيِّر خصائص التيار–الفولتية *I-V* في هذه الأجهزة كلياً [15, 16]. ويعود هذا المفعول الأخير جزئياً إلى تأثيرات الكهرباء الساكنة المتبادلة بين شحنات تلك الأجناس، وإلى حالات الأجهزة الجزيئية. وقد جرى استعراض مفاعيل مشابهة تجريبياً في ترانزستورات المفعول المجالي ذات أنبوب الكربون النانوي[17]. وفي حين أن هذه الاكتشافات قد بيَّنت أنه يمكن ضبط خصائص التيار–الفولتية للأجهزة الجزيئية بسهولة (أكبر كثيراً من حالة الأجهزة الإلكترونية الميكروية العادية)، فإنها توحي أيضاً بأنه للحصول على تشغيل موثوق قابل للتكرار بنفس المواصفات، من الضروري التحكُّم في تشكيلتها ذرة بذرة.

2.2.10 المبدالات والترانزستورات الجزيئية وما شابهه

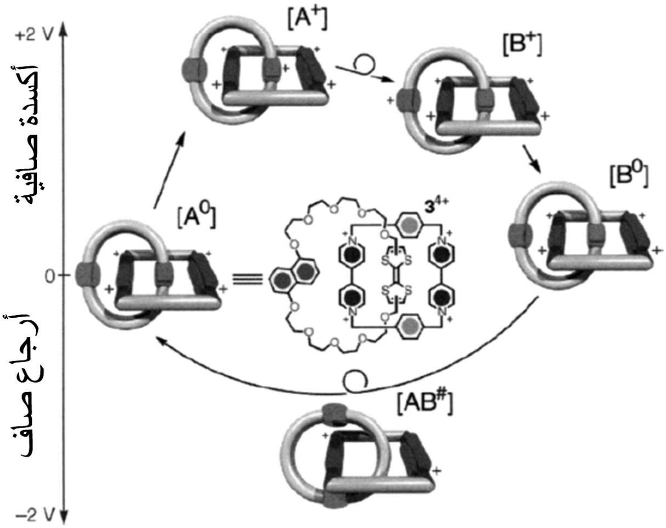
Molecular switches, transistors and the like

برغم الصعوبات المذكورة آنفاً، نجحت عدة مجموعات بحث في صنع عناصر إلكترونية أساسية من قبيل الديودات والمبدالات والترانزستورات [19،21،22،2،3،18]. وسوف نعطي هنا بعض الأمثلة على كيفية تحقيق هذه العناصر الأساسية على المستوى الجزيئي. لكننا نؤكِّد ثانية أن تفاصيل الخصائص الإلكترونية والبنيوية لهذه المنظومات ليست معروفة تماماً، ولذا فإن تفسير النتائج التجريبية التالية يمكن أن يتغير في المستقبل.

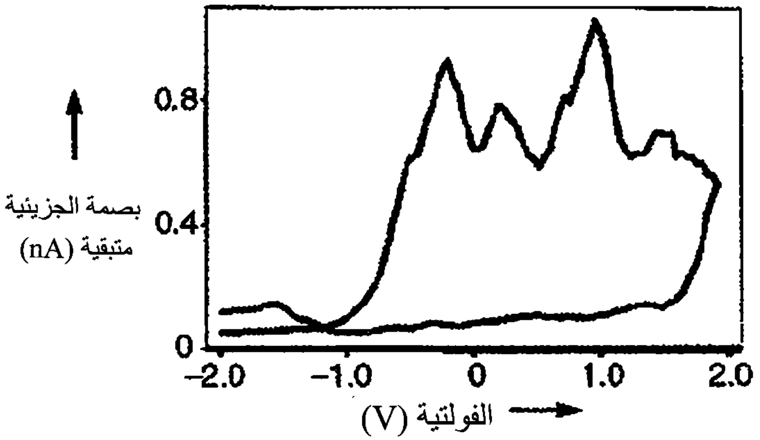
المبدال الجزيئي هو جهاز تُفعَّل بحدث خارجي لتغيير حالتها بين "الفصل" و"الفصل". ويُستعمل في المبدال الكهربائي تغيير الفولتية لتغيير وصلة جزيئية من حالة

نقل (وصل) إلى حالة عدم نقل (فصل). والترانزستور مشابه للمبدال إلى حد ما، حيث تغيِّر فولتية البوابة شدة التيار من مقدار صغير إلى مقدار كبير أو العكس، إلا أن الترانزستور لا يحافظ على حالته حين إزالة الفولتية عن البوابة.

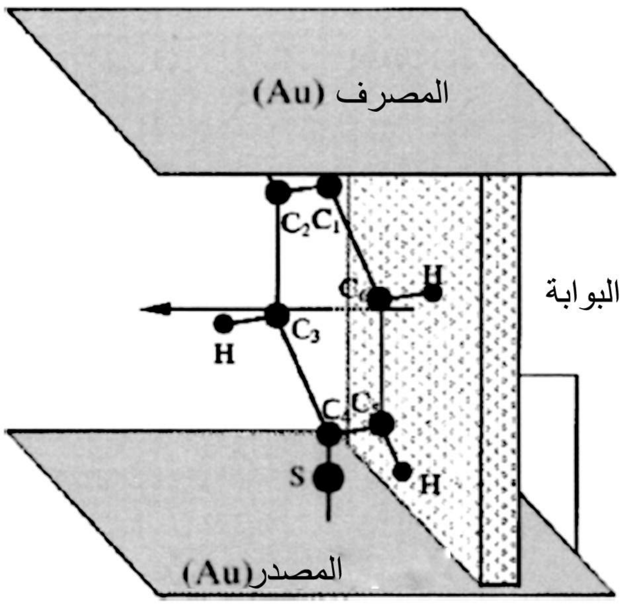
يبيّن الشكل 7.10 جزيئاً يمكن استعماله مبدالاً ويسمى كاتينان (Catenane). يغيِّر هذا الجزيء بنيته الداخلية عندما تُطبَّق فولتيات مختلفة عليه. وللاطلاع على تفاصيل كيفية صنع هذه البنى، يمكن للقارئ العودة إلى المقالات الأصلية (انظر على سبيل المثال المرجع 18 والمراجع داخله). أما هنا فنكتفي بالقول إن الكاتينانات رُكِّبت ورسبت أولاً على سلسلة من أسلاك السليكون المتعدد باستعمال تقنية لانغيور– بلودجت (Langmuir- Blodget) (انظر الفصل الثاني)، ورسبت طبقة ثانية من الأسلاك العمودية فوقها لتكوين الدارة. وجرى قياس التيار عبر هذه الجهاز بتطبيق سلسلة نبضات فولتية عالية، ثم سُبرت بتطبيق فولتية منخفضة عليها بعد كل نبضة. فشوهدت دورة تباطؤ Hysteresis في خصائص التيار–الفولتية (انظر الشكل 8.10) دلَّت على أن التيار يتَّخذ قيماً حين زيادة فولتيات النبضات تختلف عن قيمه حين خفض تلك الفولتيات. ودورة التباطؤ ضرورية في الأجهزة التي من قبيل ذاكرة الحاسوب.



الشكل 7.10 بنية كاتينانين 3^{4+} مبيَّنة في الوسط. لقد شوهدت الآلية الميكانيكية الكيميائية، التي يُعتقد بأنها مسؤولة عن دورة التباطؤ، في خصائص التيار الكهربائي. وهذه الآلية موصوفة في النص (من المرجع 18 بعد موافقة جمعية الكيمياء الأمريكية) .



الشكل 8.10 دورة تباطؤ التيار الكهربائي التي شوهدت في المبدالات الكاتينانية (من المرجع 18 بعد موافقة جمعية الكيمياء الأمريكية).

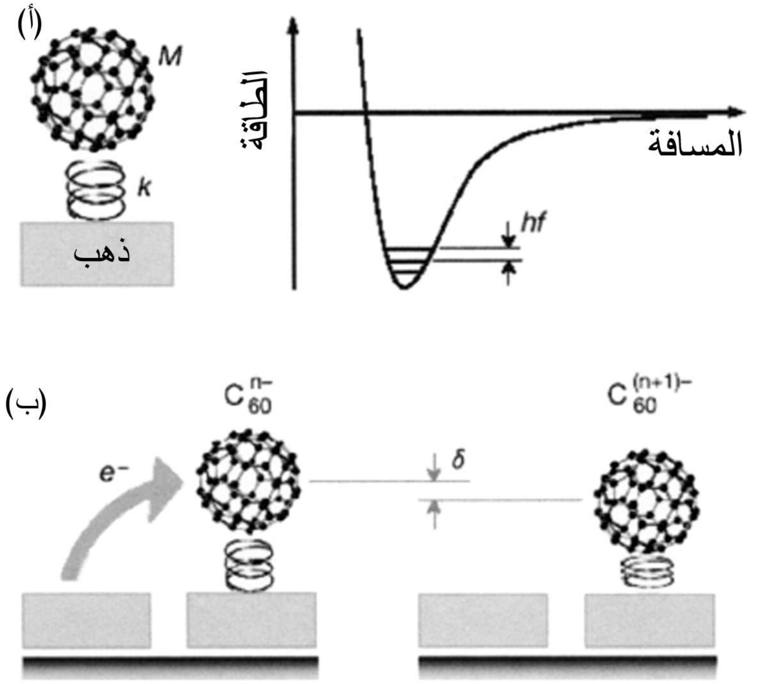


الشكل 9.10 تركيبة ثلاثية الأطراف لترانزستور جزيئي صُنِع من جزيء بنزين- 1,4- ثنائي الثيوليت (من المرجع 15 بعد موافقة معهد الفيزياء الأمريكي).

الآلية الممكنة لحصول ذلك السلوك هي ما يسمى بالكيمياء الميكانيكية (Mechanochemistry) المبيَّنة في الشكل 7.10. ثمة للكاتينان حالتان: " مفتوحة " ($[A^0]$) و" مغلقة " ($[B^0]$). والحالة " المفتوحة " هي حالة تيار كبير، والحالة " المغلقة " هي حالة تيار صغير. يؤدي تطبيق فولتية موجبة إلى نقل الحالة $[A^0]$ إلى الحالة $[A^+]$ التي تعيد ترتيب نفسها نتيجة التنافر بين الشحنة الموجبة على الحلقتين. وحين خفض الفولتية، ينتقل الكاتينان إلى الحالة المغلقة $[B^0]$. وتُمكِن إعادة الكاتينان إلى الحالة $[A^0]$ بتطبيق فولتية سالبة. وقد أُعلنت نتائج مشابهة تخص جزيئات أخرى منها الروتاكسانات (Rotaxanes) (انظر المرجع 18 على سبيل المثال).

ومن العناصر المهمة في الإلكترونيات الميكروية ترانزستور المفعول المجالي (FET) ذو الأنابيب النانوية الذي وُصِف في الفصل السابق وفي الفصل 6. وسوف تُناقش ترانزستورات الإلكترون المنفرد (Single electron) التي تُصنع من نقاط كمومية (Quantum dots) في الفصل التالي. يُعتبر صنع عنصر من هذا القبيل من جزيئات منفردة إنجازاً مهماً بالتأكيد. لكن صنعه من جزيئات صغيرة يواجه صعوبات كبيرة، ويعود ذلك جزئياً إلى محدوديات تقنيات التصنيع المذكورة سابقاً، وجزئياً أيضاً إلى صعوبة وضع نهاية ثالثة قريبة جداً من الجزيئات. ويُعدُّ النموذج الأولي المصنوع من جزيء البنزين–1,4– ثنائي الثيوليت واحداً من أوائل المقترحات الخاصة بالترانزستور FET الجزيئي[20]. يُري الشكل 9.10 تركيبة ممكنة لجهاز من هذا النوع. هنا، يواجه مستوي الجزيء سطحاً عازلاً تُطبَّق عبره فولتية بوابة لتضخيم التيار الذي يجري من المصدر إلى المصرف. وقد وُجِد نظرياً أنه يمكن تضخيم تيار المصدر– المصرف بنحو عشر مرات بزيادة فولتية البوابة. أما مفعول فولتية البوابة فهو ببساطة إزاحة طاقة حالات المنظومة الإلكترونية بالنسبة إلى كمونات الإلكترودين الكيميائية حتى حصول العبور النفقي الرنيني.

وجرى استعراض ترانزستور آخر باستعمال الكربون C_{60}. في هذه الحالة، استُعملت الهجرة الكهربائية لتكوين إلكترودين من الذهب مع وصلة نانوية المقاس بينهما. ورُسِّب الـــ C_{60} من محلول مخفف بغية ضمان عدم وصول جزيئات الـــ C_{60} المتعددة إلى الوصلة. وبتغيير فولتية البوابة، أمكن تغيير شدة التيار. وقد شوهدت تغيُّرات دَرَجية الشكل في منحنى خصائص التيار–الفولتية *I-V*، وعُزِيت تلك الدرجات إلى اقتران عبور الوصلة النفقي بالنمط الاهتزازي للجزيء C_{60} بكامله بالنسبة إلى سطح الذهب[3] (انظر الشكل 10.10).



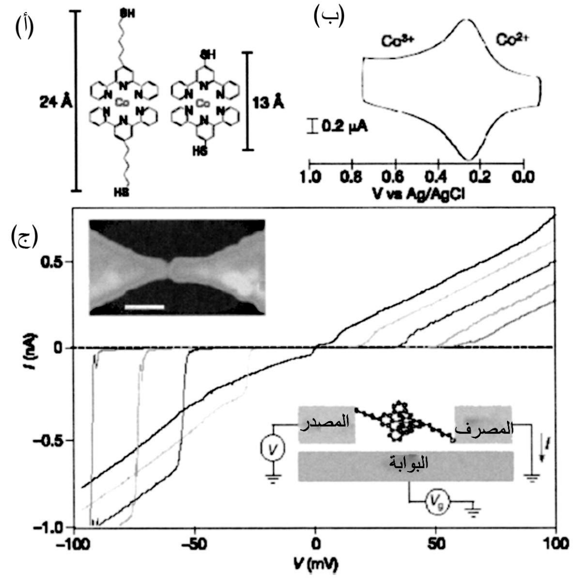
الشكل 10.10 (أ) رسم بياني للجزيء C_{60} بوصفه مهتزاً على سطح ذهب، مع كمون التأثير المتبادل مبيَّناً إلى اليمين. (ب) عندما ينتقل إلكترون إلى الـ C_{60}، ينجذب الجزيء إلى السطح نتيجة التجاذب بين الإلكترون وشحنته التخيُّلية (image charge). ويؤدي ذلك إلى حركة ميكانيكية للـ C_{60}. (من المرجع 3 بعد موافقة الناشر).

وجرى في الآونة الأخيرة أيضاً استعراض ترانزستورات ذات جزيء واحد باستعمال الـ $[Co(tpy-(CH_2)_5-SH)_2]^{2+}$ [21] والفاناديوم الثنائي (Devanadium)[22]. ويُري الشكل 11.10 رسماً توضيحياً للأول. صُنِع هذا الترانزستور بالتجميع الذاتي للجزيئات على سلك من الذهب أولاً، ثم استُعملت الهجرة الكهربائية لإنشاء الوصلة التي نوقشت سابقاً. ويُعتقد أن جزيئات منفردة في بعض العينات كوَّنت جسراً بين الإلكترودين. في هذه الحالة، يُبدي التيار التابع لكل من فولتية البوابة والفولتية المطبقة بين المصدر والمصرف خصائص مشابهة لتلك التي في ترانزستورات الإلكترون المنفرد (انظر الفصل التالي). ونظراً إلى أن الخصائص التي من هذا النوع ذات علاقة بقابلية الجزيء لاحتضان إلكترون واحد في أي وقت، فإن من المرجَّح أن تؤدي ذرة الكوبالت دوراً مركزياً في عمل هذا الترانزستور.

3.2.10 إلكترونيات الدنا Electronics with DNA

يُعتبر نقل الشحنة في الجزيئات الحيوية هاما لعدة تخصُّصات، وهو الآن في قيد البحث العميق. وعلى وجه الخصوص، لاقى الدنا DNA وخواص نقله اهتماماً كبيراً في العقد الأخير من حيث إمكان استعماله في الإلكترونيات الجزيئية[24،25]. ونظراً إلى تزايد أهمية هذا الموضوع وإلى عدم تغطيته في أي جزء من هذا الكتاب، سوف نقدِّم هنا نظرة إجمالية عن حالته الراهنة.

الدنا هو حلزون مزدوج مكوَّن من سلسلة من الأزواج القاعدية base pairs مع فقار (Backbone) من الفوسفات والسكر. وهناك أربع قواعد ممكنة الوجود في الدنا: الثايمين، السايتوزين، الأدينين والغوانين.



الشكل 11.10 (أ) بنية جزيئَيْ الـ $[Co(tpy\text{-}(CH_2)_5\text{-}SH)_2]^{2+}$ والـ $[Co(tpy\text{-}SH)_2]^{2+}$. (ب) صورة للـ $[Co(tpy\text{-}SH)_2]^{2+}$ بواسطة الكاشف الكهربائي الدوري للكيماويات الضئيلة cyclic voltammogram. (ج) خصائص التيار–الفولتية *I-V* عند فولتيات بوابة مختلفة للـ $[Co(tpy\text{-}(CH_2)_5\text{-}SH)_2]^{2+}$، وتمثِّل الصورة العليا صورة مجهر القوة الذرية للتشكيلة التجريبية، وتمثِّل الصورة الدنيا مخططاً لترانزستور جزيء واحد مصنوع من $[Co(tpy\text{-}(CH_2)_5\text{-}SH)_2]^{2+}$ (من المرجع 21 بعد موافقة الناشر).

وجرى في العديد من التجارب تحرِّي خواص نقل شحنة الدنا بين إلكترودين، لكن النتائج كانت متناقضة على ما يبدو. وتبين التجارب أن الدنا يمتلك خواص

الموصلات وأنصاف الموصلات والعوازل، وحتى الموصلات الفائقة. ويمكن عزو تلك الخصائص الواسعة إلى كل من بنية الدنا المعقدة وإلى تنوع ظروف التجارب التي تُقاس ضمنها خصائص النقل في هذا الجزيء. على سبيل المثال، يمكن للسلسلة القاعدية والطول والتوجيه والأيونات المضادة ودرجة الحرارة وتماس الإلكترود وسطح الامتزاز والتفاوتات البنيوية وغيرها أن تؤثر في خواص موصليته. لذا فإن آلية موصلية الدنا (وبالتحديد موصلية أحد أشكاله) الأصيلة ليست واضحة البتة. ففي بعض التجارب، يُعتقد بأن الدنا يصبح موصلاً بعبور الثقوب بين قواعد الغوانين نفقيا. يتصف الغوانين بأدنى كمون أكسدة، ولذا يُعتبر أفضل مكان لتموضع الثقوب. وهناك سلسلة قواعد بين الغوانينات تعمل بوصفها حاجزاً أمام العبور النفقي. ويمكن للثقوب أن تمر نفقياً بين قواعد الغوانين، وأن تنتقل على طول الدنا (انظر المقطع 3.10 فيما يلي للاطلاع على تفاصيل آليات النقل).

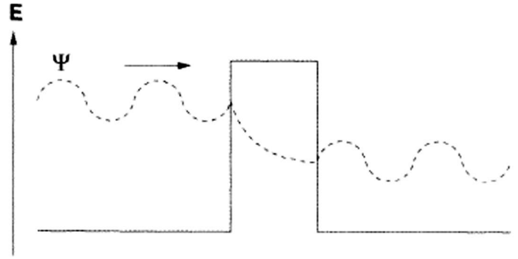
ويتصف الدنا بالغنى الكبير، ومع أنه قد لا يمتلك خواص النقل المرغوب فيها في تطبيقات معينة، فإنه يبقى ذا فائدة كبيرة في الإلكترونيات الجزيئية. فعلى سبيل المثال، جرى استعراض أسلاك مقولبة بالدنا[26]. لصنع هذه الأسلاك، استُعمل الدنا للوصل بين إلكترودين واستُعيض عن الأيونات المضادة (الملتصقة على طول فقار الدنا لتحييد الشحنة السالبة الموجودة على مجموعات الفوسفات) بأيونات من قبيل أيونات الفضة أو الذهب. وجرى ترسيب مزيد من المعدن على طول الدنا لتكوين أسلاك دقيقة جداً، بسماكة تساوي عشرات النانومترات. وقد وُجِد أن هذه الأسلاك موصلات جيدة ويمكن استعمالها موصلات ضمن الدارات الجزيئية. وقد استُعرضت إمكانية استعمال الدنا للوصل فيما بين الأجهزة الجزيئية في عمل تجريبي حديث استخدم التجميع الذاتي للدنا لإجراء طباعة جزيئية[27]. فقد استَغلت مجموعة من الباحثين التأثيرات المتبادلة بين الدنا والبروتينات لإجراء معدنة انتقائية لأطوال الدنا (أي تكوين سلك معدني حولها). وبهذه الطريقة تمكَّن الباحثون من تكوين سلاسل دنا ذات مناطق عارية بين منطقتين ممعدنتين. ويمكن لهذه المناطق العارية أن توفِّر موقعاً لجهاز جزيئية. وهناك العديد من الإمكانات الأخرى لاستعمال خواص التجميع الذاتي التي يتصف بها الدنا لصنع قوالب نانوية المقاس ومعقدة البنية. ويمكن للقارئ المهتم العودة إلى المرجع 25 للاطلاع على عرض لاستعمالات الدنا الممكنة في الإلكترونيات الجزيئية. ويحتوي ذلك المرجع أيضاً على نظرة إجمالية إلى الآليات الممكنة لانتقال الشحنة في الدنا التي سوف نعرض بعضاً منها في إطار سياقها العام.

3.10 آليات نقل الشحنة والمفاعيل الناجمة عن التيار
Transport mechanisms and curent-induced effects

بعد هذا العرض المختصر لطرائق صنع الأجهزة الجزيئية وبعض خواصها، يمكننا الآن الانتقال إلى تفاصيل أكثر عن آليات نقل الشحنة والمفاعيل التي يُحدِثها التيار في تلك المنظومات. فذلك سوف يعطينا فكرة أفضل عن فيزياء عملها. لن نستطيع هنا مناقشة جميع الآليات الممكنة، وبخاصة تلك المتعلقة بمفاعيل تعدُّد الأجسام many-body (مفعول كوندو Kondo مثلا)، لأنها تتطلب معرفة أعمق، وننصح القارئ بالعودة إلى المنشورات المتخصصة بهذه المواضيع (انظر المرجع 28 على سبيل المثال). أما ظاهرة العبور النفقي للإلكترون المنفرد فسوف تُناقش في الفصل القادم.

1.3.10 عبور النفق الرنيني المترابط والمتسلسل
Resonant tunneling: coherent and sequential

تسمح قوانين الميكانيك الكمومي للجسيم أن يتخطى حاجز طاقة كبير حتى لو لم يكن يمتلك الطاقة اللازمة. يُعرف هذا المفعول الكمومي بالعبور النفقي (Tunneling) المبيَّن في الشكل 12.10. ويُعبَّر عن هذه الظاهرة بواسطة دالة الموجة $\Psi(\vec{x})$ (Wave function) التي تعطي مربع قيمته المطلقة $|\Psi(\vec{x})|^2 = \Psi^*(\vec{x})\Psi(\vec{x})$، أي حاصل ضرب الدالة بمرافقها العقدي (Complex conjugate)، احتمال وجود الجسيم في موقع معين $\vec{x}$. تتخامد دالة الموجة أسِّياً عبر حاجز الطاقة (المبين في الشكل 12.10) بحيث يعتمد احتمال وجود الجسيم في الجهة الأخرى من الحاجز على عرض ذلك الحاجز وارتفاعه.



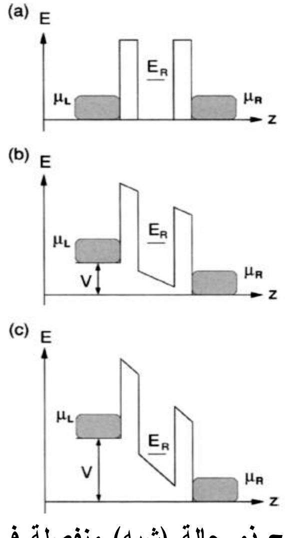
الشكل 12.10 جسيم يعبر نفق حاجز طاقة. يظهر الجزء الحقيقي لدالة الموجة $\psi(x)$ المتحركة نحو اليمين متوضعاً فوق حاجز الطاقة (لاحظ أن دالة الموجة ليست معطى بوحدات طاقة).

ما قمنا باستقصائه حتى الآن هو جسيم يمكن أن يكون في أي من الحالات (المستمرة) المنطلقة من أحد جوانب الحاجز والمنتهية عند الجانب الآخر. ولتكوين صلة أوثق مع التجارب المذكورة في المقاطع السابقة، سوف نتحرَّى منظومة مزدوجة الحاجز يأتي فيها إلكترون باتجاه الحاجز الأول بوصفه جسيماً حراً، ويعبر الحاجز نفقياً إلى المنطقة الوسطى

(البئر الكمومية)، ومن ثَمَّ يعبر الحاجز الثاني نفقياً. وفي العديد من الحالات يمكن للبئر الكمومية أن تستوعب بضع حالات (شبه) منفصلة فقط متاحة ليكون الإلكترون فيها. يبيِّن الشكل 13.10–أ هذه الحالة، حيث رسمنا حالة طاقة E_R واحدة فقط في الوصلة بغية التبسيط. فإذا اصطدم الإلكترون بالحاجز الأيسر أولاً بطاقة E لا تساوي طاقة الحالة المنفصلة E_R في وسط الوصلة، كان احتمال وجود الإلكترون عند الجهة الأخرى من الوصلة صغيراً جداً. وإذا كانت طاقة الإلكترون مساوية لمستوى طاقة البئر الكمومي E_R، كان احتمال عبوره لكامل وصلة الحاجز المزدوج عالياً. ويعود ذلك إلى الاحتمال العالي للعثور على الإلكترون في وسط الوصلة، وما يرافقه من حظ وفير لعبور الحاجز الثاني. في هذه الحالة، نقول أن الجسيم قام بعبور نفقي رنيني (Resonant tunneling) للوصلة، وتُلاحظ حينئذ ذروة كبيرة في التيار. وإذا كانت هناك مستويات طاقة متعددة في الوصلة، فإن أحد شروط ملاحظة ذروة التيار الكبيرة هو أن يكون تباعد المستويات في البئر الكمومية أكبر من الطاقة الحرارية k_BT. ويتجلى مفعول الطاقة الحرارية في توسيع القيمة المطلقة للذروة وفي تخفيضها نتيجة تفشي التوزُّع الإلكتروني الذي يوصف بدالة فيرمي:

$$f(E) = \frac{1}{\exp(E - E_f)/k_B T + 1} \qquad (1.10)$$

حيث E_f هي طاقة فيرمي.



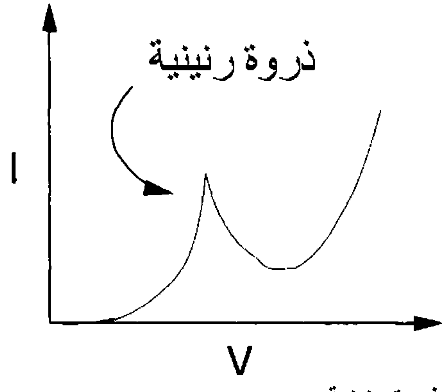
الشكل 13.10 (أ) حاجز طاقة مزدوج ذو حالة (شبه) منفصلة في الوصلة يمثِّل حالة جزيئية. (ب) يجعل تطبيق فولتية انحياز V على منظومة الحاجز المزدوج الحالة (شبه) المنفصلة تصطف بين الحالات الممتلئة في أحد الإلكترودين والحالات الشاغرة في الآخر. (ج) ويؤدي المزيد من ازدياد الفولتية V بالمنظومة إلى الخروج من حالة الرنين.

وللمزيد من إيضاح العبور النفقي الرنيني، سوف نستعرض ما يحصل عندما تزداد الفولتية في حالة وجود مستوى طاقة واحد في داخل الوصلة (انظر الشكل 13.10). هناك حالات مستمرة ممتلئة حتى الكمون الكيميائي في الإلكترود الأيسر μ_L، وفي الإلكترود الأيمن ذي الكمون الكيميائي μ_R. وعندما لا يطبَّق فولتية انحياز على الوصلة (وعند درجة حرارة الصفر)، لا توجد إلكترونات ذات طاقة عالية كافية لتساوي E_R، أو لا توجد حالات شاغرة تذهب إليها الإلكترونات عند هذه الطاقة. ويبيِّن الشكل 13.10–أ الحالة الأولى.

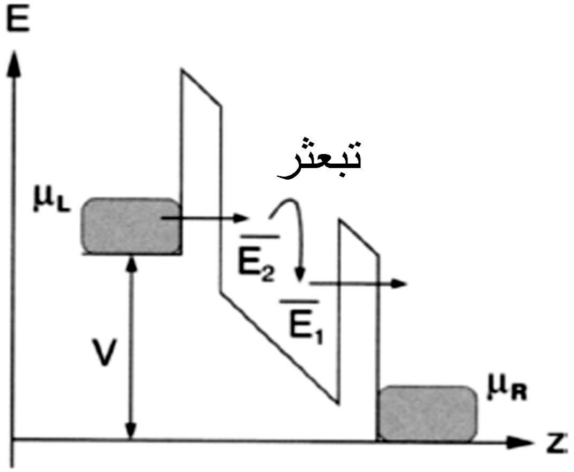
أما حين تطبيق فولتية انحياز على الوصلة (الفولتية العالية عند الجهة اليمنى)، تظهر إلكترونات على الإلكترود الأيسر بطاقة تساوي E_R وحالات شاغرة في الإلكترود الأيمن تذهب إليها الإلكترونات نفقياً. ويُشاهد ازدياد في التيار عند هذه النقطة. وحين زيادة فولتية الانحياز أكثر من ذلك، لن تكون هناك إلكترونات ذات طاقة منخفضة بقدر يكفي لكي تكون في حالة رنين مع مستوى الطاقة في الوصلة. في هذه الحالة، يتناقص التيار (وفق المبين في الشكل 14.10). توفر نافذة فولتية الانحياز تلك التي يتناقص فيها التيار مع ازدياد الفولتية منطقة ذات مقاومة تفاضلية سالبة تُعطى بـــ:

$$R_d = \left(\frac{\partial I}{\partial V} \right)^{-1} \qquad (2.10)$$

أي بمقلوب مشتق منحنى الشكل 14.10. ويمكن أن يحصل عبور نفقي رنيني من دون وجود منطقة ذات مقاومة تفاضلية سالبة. وفي هذه الحالة، تُشاهد ذروة في الموصلية فقط، لا في التيار.



الشكل 14.10 منحنى *I-V* مع ذروة رنينية.



الشكل 15.10 رسم توضيحي للعبور النفقي المتسلسل مع حالتَي طاقة في الوصلة. يأتي حامل الشحنة من الإلكترود الأيسر إلى الحالة العليا، ويتبعثر في الحالة الدنيا، وفي النهاية يعبر نفقياً إلى الإلكترود الأيمن.

لقد أهملنا حتى الآن أي مفعول للتبعثر يمكن أن يغير طاقة الإلكترون و/أو خواص تموضعه داخل البئر الكمومية. لكن إذا حصلت مفاعيل من هذا القبيل، أمكننا اعتبار أن الإلكترون يعبر النفق رنينياً من الإلكترود الأيسر، مثلاً، إلى البئر الكمومية حيث يفقد جزءاً من طاقته (أي يتموضع فيها)، وفي النهاية يعبر نفقياً إلى الإلكترود الأيمن. تسمى هذه الظاهرة، المبينة في الشكل 15.10، بالعبور النفقي المتسلسل (Sequential tunneling)، وهو نمط للعبور يختلف عن العبور النفقي الرنيني المذكور آنفاً. يحصل العبور النفقي المتسلسل عندما يرتد الإلكترون متبعثراً عن شائبة، أو يكون في حالة اهتزازية مع الوصلة. ويمكن لمفعول البعثرة أن يكون مرناً أو غير مرن. وفي الحالة الأولى، يحافظ الإلكترون على طاقته البدائية بعد التبعثر، وفي الحالة الثانية، يفقد الإلكترون أو يكسب طاقة. ويمكن لكلا مفعولي التبعثر، المرن وغير المرن، أن يسهما في العبور النفقي المتسلسل.

وينخفض معدل (أو احتمال) العبور النفقي المترابط (Coherent tunneling) بشدة مع ازدياد المسافة بين الإلكترودين. أما في حالة العبور النفقي المتسلسل، فيكون الاعتماد على المسافة أقل لأن معدل اجتياز سلسلة من الحواجز يساوي جداء معدلات اجتياز الحواجز منفردة. ويُعتقد أن انتقال الشحنة في الدنا، على سبيل المثال، يحصل بالعبور

النفقي المتسلسل للثقوب. ويُعتقد أيضاً أن انتقال الشحنة في جزيء البنزين – ثنائي الثيوليت المذكور سابقاً يحصل بالعبور النفقي المترابط.

في حالة العبور النفقي المترابط، يعطى التيار بـــ:

$$I = \frac{2e}{h}\int T(E)[f_L(E)-f_R(E)]dE \qquad (3.10)$$

حيث e هي شحنة الإلكترون، و h هو ثابت بلانك، و $T(E)$ هو معامل النقل الكلي لإلكترون طاقته تساوي E، و $f_L(E)$ و $f_R(E)$ هما دالتا (Transmission coefficient) توزُّع فيرمي للإلكترودين الأيسر والأيمن. وإذا كان هناك عبور نفقي رنيني، كانت لمعامل النقل قمة عند طاقة الرنين E_R.

أخيراً نشير إلى وجود آلية نقل ممكنة أخرى هي القفز الحراري (Thermal hopping) الذي يحصل عندما يقع مستوى فيرمي تحت حاجز طاقة منخفض وعريض. حينئذ، يكون احتمال العبور النفقي للحاجز صغيراً جداً بسبب عرض الحاجز الكبير. أما عند درجات الحرارة العالية، فيمكن لطاقة الإلكترون أن تزداد بمساعدة النمط الاهتزازي (نمط فونون الخاص بالبنية)، ويقال إن الإلكترون "يقفز" من أحد جانبَيْ الحاجز إلى الجانب الآخر من خلال حالة وسيطة (بمساعدة فونون). وبرغم اعتبار القفز الحراري آلية نقل ممكنة في الدنا، فمن غير المرجَّح أن يؤدي دوراً رئيسياً في الأجهزة الجزيئية المذكورة في المقاطع السابقة.

2.3.10 المفاعيل الميكانيكية المتحرِّضة بالتيار

Current-induced mechanical effects

عندما يتدفق التيار في جهاز يمكن أن يؤثر في بنيتها الذرية، وذلك بتحريك الذرات (بالهجرة الكهربائية) وفقاً لما ورد في المقطع 1.10، أو بتهييج أنماط اهتزازية وتسخين المنظومة. وثمة لكلا المفعولين عواقب شديدة الأهمية في الإلكترونيات ما زالت غير مفهومة تماماً في المقياس النانوي. وفي حين أننا بيّنا في المقطع 1.10 أنه يمكن استعمال الهجرة الكهربائية لبناء وصلات جزيئية، فإننا نشير هنا إلى عواقب هذا المفعول في الجهاز المتعددة المكوِّنات.

تُشاهد الهجرة الكهربائية عندما يتدفق تيار ذو كثافة عالية في التجهيزة. وفي هذه الحالة، يُنقل بعض زخم حوامل الشحنة إلى الأيونات التي تتحرك نتيجة لذلك. وفي

الأجهزة الإلكترونية الميكروية المعهودة، يزداد هذا المفعول عندما تصبح حجوم الأجهزة أصغر. لذا من الطبيعي أن نتساءل إنْ كان هذا المفعول ضاراً للأجهزة الجزيئية. وفي حين أن ثمة حاجة إلى مزيد من العمل لفهم هذه المشكلة، فقد استُعرض تجريبياً أن أنابيب الكربون النانوية يمكن أن تتحمَّل كثافات تيار أكبر كثيراً مما تتحمَّله الأجهزة الإلكترونية الميكروية المعتادة من دون أن تتلف[29]. وبيَّن عمل نظري آخر أيضاً أن جزيء البنزين – ثنائي الثيوليت المذكور سابقاً يمكن أن يكون مقاوماً جداً لمفاعيل الهجرة الكهربائية[30]. ويمكن عزو كلتا النتيجتين إلى رابط الكربون–كربون القوي.

أما البحوث التي أُجريت عن مفاعيل التسخين في الأجهزة الجزيئية فهي قليلة. لكن النتائج النظرية[31] تشير إلى أنه برغم أن الوصلات النانوية المقاس يمكن أن تسخن كثيراً جداً عندما يتدفق التيار عبرها، فإن معظم التسخين الذي من هذا القبيل يتبدَّد في جسمَي الإلكترودين إذا كانت التماسات تنقل الحرارة بسهولة. ومن الواضح، أن كلا المفعولين يوجدان في البنية الحقيقية في نفس الوقت. لكن العلاقة فيما بين القوى الناجمة عن التيار وتلك الناجمة عن التسخين لا تزال غير واضحة.

4.10 استراتيجيات المكاملة Intregration strategies

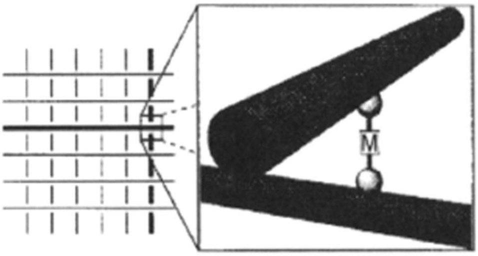
ناقشنا حتى الآن صنع وتشغيل الأجهزة الجزيئية إفرادياً، إلا أن ما يجب إدراكه هو أن أصعب التحديات التي تواجه الإلكترونيات الجزيئية ليس صنع الأجهزة المنفردة بذاتها (برغم صعوبته)، بل في مكاملتها في دارات معقدة. في الإلكترونيات الميكروية العادية، تُحفَر الأجهزة الإفرادية على الركيزة في نفس الوقت لتكوِّن معالجاً صغرياً أكبر منها وتوصل معا بأسلاك. والمنظور للإلكترونيات الجزيئية هو مفهوم مشابه، مع ملاحظة وجوب وصل مليارات الأجهزة الجزيئية المنفردة معاً بطريقة موثوقة (وغير باهظة التكلفة). لذا سوف ننهي هذا الفصل بمناقشة بعض الأفكار والجهود الرامية إلى تحقيق هذا الهدف.

1.4.10 درجة تحمُّل العيوب والبنيانات الجزيئية الجديدة

Defect tolerance and new molecular architectures

عندما تُقلَّص حجوم الأجهزة الإلكترونية الميكروية العادية، تزداد تكاليف تصنيعها كثيراً لأن كل مكوِّن (على الأقل نسبة مئوية كبيرة من المكوِّنات) يجب أن يعمل إفرادياً على نحو صحيح. بكلمات أخرى، يجب أن يكون عدد العيوب في الدارة صغيراً

جداً كي تعمل الدارة عملاً سليماً. وإذا كان التجميع الذاتي هو الطريقة المختارة لبناء أجهزة جزيئية، فإن عدداً كبيراً من العيوب سوف يكون جزءاً من الدارة على الأرجح. ففي التجميع الذاتي، لا تكون الجزيئات مصطفة تماماً على سطح معدن وفقاً لرغبتنا، وكثير منها قد لا يتعامل مع الأقطاب البتة، وهذا ما يؤدي إلى مناطق ذات خصائص تيار- فولتية *I-V* متباينة كلياً. ونظراً إلى أنه ما من مفر من وجود تلك العيوب، فإن ثمة حاجة إلى بنيانات (Architectures) تتحمّل العيوب بحيث تستمر الدارة بالعمل حتى مع وجود عدد كبير من تلك العيوب. وبالمناسبة، يمكن لهذا أن يخفض تكاليف التصنيع لأن مراقبة جودة المكوِّنات الإفرادية سوف تكون أقل[37]. ومن الواضح أنه يجب أن يكون هناك بعض التسامح مع العيوب الموجودة في كل من عتاد الحاسوب (Computer hardware) وبرمجياته (يُستعمل في الحالة الأخيرة المصطلح "تحمُّل الخطأ" Fault tolerance). أما فيما يلي فسوف نركِّز اهتمامنا في العتاد.



الشكل 16.10 مخطط توضيحي لذاكرة جزيئية مبنية بواسطة بنيان القضبان المتصالبة (المرجع 18 بعد موافقة جمعية الكيمياء الأمريكية).

يُعتبر التكرار (Redundancy) أحد طرائق تكوين بنيان (Architecture) متسامح مع العيوب. فبصنع كثير من نفس التجهيزة، أي أجهزة تؤدي نفس الوظيفة، فإن الدارة تستمر في العمل حتى لو كان بعض تلك الأجهزة تالفاً، لأنها تستعمل الأجهزة التي ما زالت تعمل. والمثال العملي على كيفية تكوين تكرار من هذا القبيل هو حاسوب تجريبي يقوم على بنيان القضبان المتصالبة (Crossbar architecture). وهذا البنيان هو ببساطة سلسلة من الخطوط (الأسلاك) الأفقية المتقاطعة مع سلسلة من الخطوط المتوازية (انظر الشكل 16.10)، وتمثِّل نقاط تقاطع الأسلاك مواقع عناصر الدارة. لقد استُعملت في هذا الحاسوب، المسمى تيراماك Teramac، والذي صنعته الشركة Hewlett-Packard، دارات إلكترونية متكاملة عادية. وقد احتوى هذا الحاسوب على كثير من الأعطال العتادية الكارثية (مقارنة ببنيان الحاسوب العادي). ووُضع الكثير من نفس المكوِّنات في بنيان

القضبان المتصالبة، وهذا ما مكَّن البرمجيات من اتباع مسارات تلتف حول المكوِّنات التالفة، وبذلك استطاع الحاسوب العمل مع نسبة عالية من العيوب.

واستُعمل بنيان قضبان متصالبة أيضاً لصنع ذاكرة جزيئية. لقد ناقشنا من قبْل المبدالات الجزيئية المصنوعة من الكاتينانات Catenanes. ويمكن صنع هذه المبدالات بترسيب الجزيئات على أسلاك متوازية، ثم تُوضَّع أسلاك معامدة لها فوقها (انظر الشكل 16.10)[18]. ويحصل الولوج هنا إلى المبدال الجزيئي (الذي يتألف من عدة جزيئات) بتطبيق فولتية انحياز على السلكين الذين يتقاطعان عنده. حينئذ يمكن لصفيفة المبدالات أن تعمل عمل الذاكرة، حيث تُخزن البتات في تقاطعات الأسلاك. ويبدو هذا البنيان واعداً للتطبيقات الحاسوبية المستقبلية.

5.10 استنتاجات Conclusions

قدمنا في هذا الفصل نظرة إجمالية مختصرة للمفاهيم الأساسية والأبحاث الحالية في الإلكترونيات الجزيئية. ونحن ننصح القارئ بالعودة إلى المراجع المقترحة فيما يلي وإلى المنشورات الأصلية للحصول على معلومات أكثر تفصيلاً. إن هذا الحقل سريع التوسُّع، وقد يكون من الممكن التغلب على العديد من المشاكل التي نواجهها اليوم في صنع الأجهزة الجزيئية ومكاملتها. لكن، وبقطع النظر عن إمكان تحوُّل هذه الإلكترونيات إلى واقع تجاري أم لا، من المهم أن نذكر أننا تعلمنا، وسوف نتعلم، كثيراً مما يتعلق بخواص النقل الكهربائي الأساسية في المنظومات النانوية المقاس. فالمعرفة هي دائماً في صميم كل ثورة تقانية.

6.10 مطالعة إضافية Further reading

- يمكن للقراء الأكثر تخصُّصاً العودة إلى المرجعين 11 و 32 للاطلاع على مناقشة أكثر اكتمالاً لانتقال الشحنة في سلَّمَي المقاسات المتوسط والجزيئي. ويتضمن هذان المرجعان تفاصيل عن كيفية حساب معامل النقل.
- للاطلاع على مراجعات للإلكترونيات الجزيئية، انظر المرجع 13 والمراجع 33– 36.
- للاطلاع على مراجعة لمبدالات الكاتينانات والروتاكسانات الجزيئية، انظر المرجع 18. وثمة مراجعة للنقل في الدنا ولتطبيقاته في إلكترونيات المقياس النانوي في المرجع 25.

Questions مسائل

1. بيِّن أنه تُمكِن كتابة المعادلة 3.10 عند درجة حرارة الصفر بالشكل التالي:

$$I = \frac{2e}{h}\int_{E_{f,R}}^{E_{f,L}} T(E)dE \qquad (4.10)$$

حيث $E_{f,L}$ و $E_{f,R}$ هما طاقة فيرمي للإلكترودين الأيسر والأيمن.

2. بيّن أنه إذا كان معامل النقل $T(E)$ مستقلاً عن الطاقة ويساوي الواحد، أخذت موصلية الوصلة القيمة $2e^2/h$ التي تسمى كَمَّ الموصلية.3. في حالة العبور النفقي الرنيني، توجد في معامل النقل الإجمالي ذروة حادة عند طاقة الرنين E_R. وبالعودة إلى المنظومة المبيَّنة في الشكل 13.10، حيث يوجد مستوى واحد منفصل في طاقة الوصلة فوق مستوى فيرمي E_f^0 عند فولتية انحياز يساوي صفر، افترض أن دالة النقل $T(E)$ متناسبة مع دالة غوسي حاد الذروة زائد ثابت، وأن الانحراف المعياري يساوي 10^{-2} eV، وأن التوزُّع الغوسي متمركز حول الطاقة $E_R = 10^{-1}$ eV (مع $E_f^0 = 0\,\text{eV}$ لكل من الإلكترودين عند فولتية انحياز يساوي الصفر)، وأن الثابت يساوي واحداً. وليكن عامل التناسب مساوياً 10^{-4} للحفاظ على المقادير ضمن مجال معقول. وافترض أن النطاقات في الإلكترودين كبيرة، وأن هناك هبوطاً خطياً في الفولتية على طرفي الوصلة. ارسم $T(E)$ ضمن المجال [-1 eV, 1 eV]، واحسب وارسم منحنى خصائص التيار–الفولتية I-V باستعمال المعادلة 3.10 عند درجة الحرارة الصفر وعند فولتية انحياز يزداد من الصفر حتى 1 V . افترض أن $2e/h = 1$.

4. ارسم الآن المقاومة التفاضلية بعد استنتاجها من المنحنى I-V الوارد في المسألة 3. لماذا توجد في المقاومة التفاضلية ذروة أعرض من ذروة معامل النقل عندما تكون دالة فيرمي دالة دَرَجية؟ لاحظ أنه لا وجود لمنطقة ذات مقاومة تفاضلية سالبة.

5. ارفع درجة الحرارة وارسم المنحنى I-V. ماذا يحصل عندما ترتفع درجة الحرارة لتساوي درجة حرارة الغرفة؟ وعندما ترتفع إلى أعلى من ذلك؟ ولماذا يحصل ذلك؟ ارسم الآن المقاومة التفاضلية، ولاحظ الفرق بين المقاومة التفاضلية في هذه الحالة وفي نتيجة المسألة 4.

References المراجع

1. A. Aviram and M. A. Ratner, *Chemical Physics Letters*: vol. 29 (1974), p. 277.
2. M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, and J. M. Tour, *Science*: vol. 278 (1997), p. 252.
3. H. Park, J. Park, A. K. L. Lim, E. H. Anderson, A. P. Alivisatos, and P. L. McEuen, *Nature*: vol. 407 (2000), p. 57.
4. C. J. Muller, J. M. van Ruitenbeek, and L. J. de Jongh, *Physica*, C 191 (1992), p. 485.
5. H. Park, A. K. L. Lim, A. P. Alivisatos, J. Park, and P. L. McEuen, *Applied Physics Letters:* vol. 75 (1999), p. 301.
6. R. P. Andres, T. Bein, M. Dorogi, S. Feng, J. I. Henderson, C. P. Kubiak, W. Mahoney, R. G. Osifchin, and R. Reifenberger, *Science*: vol. 272 (1996), p. 1323.
7. M. A. Reed, *Proceedings of the IEEE*: vol. 87 (1999), p. 652.
8. L. A. Bumrn, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones, D. L. Allara, J. M. Tour, and P. S. Weiss, *Science*: vol. 271 (1996), p. 1705.
9. E. G. Emberly and G. Kirczenow, *Physical Review:* B 58, 10911 (1998).
10. M. Di Ventra, S. T. Pantelides, and N. D. Lang, *Physical Review Letter*: vol. 84 (2000), p. 979.
11. S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* (New York: Cambridge University Press, 1995).
12. See, e.g., C. J. Muller, J. M. Krans, T. N. Todorov, and M. A. Reed, *Physical Review:* B 53 (1996), p. 1022.
13. M. A. Ratner, Introducing molecular electronics, *Materials Today*: February (2002), pp. 20-27.
14. E. G. Emberly and G. Kirczenow, *Physical Review*: B 64, 235412 (2001).
15. Z. Q. Yang, N. D. Lang, and M. Di Ventra, *Applied Physics Letters:* vol. 82 (2003), p. 1938.
16. N. D. Lang and Ph. Avouris, *Nano Letters*: vol. 2 (2002), p. 1047.
17. V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, and Ph. Avouris, *Applied Physics Letters:* vol. 80 (2002), p. 2773.
18. A. R. Pease, J. O. Jeppesen, J. Fraser Stoddart, Y. Luo, C. P. Collier, and J. R. Heath, *Accounts of Chemical Research*: vol. 34 (2001), p. 433.
19. S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, and C. Dekker, *Nature*: vol. 393 (1998), p. 49.
20. M. Di Ventra, S. T. Pantelides, and N. D. Lang, *Applied Physics Letters*: vol. 76 (2000), p. 3448.

21. J. Park, A. N. Pasupathy, J. I. Goldsmith, C. Chang, Y. Yaish, J. R. Petta, M. Rinkoski, J. P. Sethna, H. D. Abruña, P. L. McEuen, and D. C. Ralph, *Nature*: vol. 417 (2002), p. 722.
22. W. Liang, M. P. Shores, M. Bockrath, J. R. Long, and H. Park, *Nature*: vol. 417 (2002), p. 725.
23. R. M. Metzger, B. Chen, U. Hopfner, M. V. Lakshmikantham, D. Vuillaume, T. Kawai, X. L. Wu, H. Tachibana, T. V. Hughes, H. Sakurai, J. W. Baldwin, C. Hosch, M. P. Cava, L. Brehmer, and G. J. Ashwell, *Journal of the American Chemical Society*: vol. 119 (1997), p. 10455.
24. C. Dekker and M. A. Ratner, "Electronic Properties of DNA," *Physics World*: vol. 14 (2001), p. 29.
25. M. Di Ventra and M. Zwolak, DNA Electronics in: H. S. Nalwa, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* (New York: American Scientific Publishers, 2004).
26. J. Richter, *Physica*, E 16 (2003), pp. 157-173.
27. K. Keren, M. Krueger, R. Gilad, G. Ben-Yoseph, U. Sivan, and E. Braun, Science, 297, 72 (2002).
28. P. Phillips, *Advanced Solid State Physics* (Boulder, CO: Westview Press, 2002).
29. P. J. de Pablo, E. Graugnard, B. Walsh, R. P. Andres, S. Datta, and R. Reifenberger, *Applied Physical Letters*: vol. 74 (1999), p. 323.
30. M. Di Ventra, S. T. Pantelides, and N. D. Lang, *Physical Review Letter*: vol. 88, 046801 (2002).
31. M. J. Montgomery, T. N. Todorov, and A. P. Sutton, *Journal of Physics: Condensed Matter*: vol. 14 (2002), p. 1.
32. V. Mujica and M. Ratner, "Molecular Conductance Junctions: A Theory and Modeling Progress Report," in: *Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology,* W. A. Goddard III, D. W. Brenner, S. E. Lyshevski, and G. J. Iafrate (New York: CRC Press, 2002).
33. K. S. Kwok and J. C. Ellenbogen, "Moletronics: Future Electronics," *Materials Today* (February 2002), p. 28.
34. R. Lloyd Carroll and Christopher B. Gorman, "The Genesis of Molecular Electronics," *Acta Crystallographica Section*: B 41, (2002), p. 4379.
35. M. A. Reed and J. M. Tour, "Computing with Molecules," *Scientific American* (June 2000), p. 86.
36. C. Joachim, J. K. Gimzewski, and A. Aviram, Electronics Using Hybrid-Molecular and Mono-Molecular Devices," *Nature*: vol. 408 (2000), p. 541.
37. J. R. Heath, P. J. Kuekes, G. S. Snider, and R. S. Williams, *Science*: vol. 280 (1998), p. 1716.

الفصل الحادي عشر

إلكترونيات الإلكترونات المنفردة

Single Electronics

جيا غرايس لو(*)

قسم الهندسة الإلكترونية وعلم الحاسوب،

وقسم الهندسة الكيميائية وعلم المواد،

جامعة كاليفورنيا، إيرفين كاليفورنيا

1.11 عبور الإلكترون المنفرد نفقياً Single Electron Tunneling

1.1.11 مقدمة Introduction

مع تقدم تقنيات الصناعة في السنوات الأخيرة، أصبح من الممكن صناعة وصلات نفقية ذات أبعاد مطردة التناقص. وهذا يفتح مملكة فيزياء المقاسات الوسطى (Mesoscopic)، التي تسمح بدراسة مجال واسع من الظواهر الجديدة، وتتضمَّن عيِّنات تجمع بين خواص العالم الكبير (أي المفاعيل المعهودة في الحياة اليومية) وخواص العالم الميكروي (أي المفاعيل الكمومية). ويمتد سلَّم المقاسات الوسطى هذا من النانومترات حتى عشرات المكرومترات.

ومن النتائج المفاجئة في تجهيزات المجال الأوسط أن مفاعيل التداخل الموجي للإلكترون تسبب تفاوتاتٍ في الموصلية الكمومية وتموضعاً محلياً ضعيفاً[1−3]. يُضاف إلى

(*) Jia Grace Lu, Department of Electrical, and Computer Science, Department of Chemical, and Material Science, University of California, CA.

ذلك أنه قد أُثبت أنه يؤدي إلى نشوء مفعول أهارونوف – بوهم Aharonov-Bohm في الهندسات الفراغية الحلقة[4] Ring geometries. وفي المقابل، يؤدي نقل الإلكترونات القذفي عبر قنوات قصيرة وضيقة إلى موصليات ذات قيم مستَكْمَمة[5] (انظر الفصل العاشر). لقد جرى سبر خطوط طيف طاقة الإلكترونات في البنى المتغايرة لأنصاف الموصلات[6،7] والجسيمات المعدنية الصغيرة [8،7].

أما هنا فسوف نركِّز الاهتمام في دراسة المنظومات التي تكون فيها الطبيعة المتقطعة للشحنة الإلكترونية مهمة. ليست هذه الطبيعة المتقطعة جلية عادة في التجهيزات الإلكترونية المعهودة التي يُعتبر التيار فيها تدفقاً مستمراً للشحنة. لكن عندما تكون الإلكترونات محصورة في مناطق صغيرة معزولة (جزر) ضعيفة الارتباط مع الدارة الخارجية، يمكن لتقطُّع (أي عدم استمرارية) الشحنة الإلكترونية أن يؤثر تأثيراً كبيراً في خصائص النقل الكهربائي للمنظومة. ويمكن للسعة بين الجزيرة والدارة الخارجية أن تكون صغيرة إلى حد يجعل طاقة شحن المكثف، اللازمة لإضافة إلكترون منفرد إلى الجزيرة، هي الطاقة المهيمنة. تسمى هذه الظاهرة بمفاعيل شحن الإلكترون المنفرد (Single electron charging effects).

دُرِست مفاعيل شحن الإلكترون المنفرد على نطاق واسع في منظومات الوصلة النفقية المزدوجة Double Tunnel Junction، والمسماة أيضاً بترانزستورات الإلكترون المنفرد Single Electron Transistors SET. يُصنع العيِّنة من هذا الترانزستور عادة بالطباعة بالحزمة الإلكترونية وبتقنيات التبخير الظلِّي (Shadow evaporation techniques) (انظر الفصل الأول). وتتكوَّن هذه العينة من جزيرة معدنية ذات ارتباط ضعيف مع إلكترودين لفولتية الانحياز عبر مكثف صغير السعة ووصلات نفقية عالية المقاومة، ومترابطة سعوياً مع بوابة. وتفصل بين هذه الجزيرة والإلكترودين حواجز نفقية من طبقة أكسيد رقيقة لا يمكن للإلكترونات عبورها إلا بالمفاعيل النفقية الكمومية فقط. وتُستعمل البوابة للتحكُّم في متوسط عدد الإلكترونات في الجزيرة. في هذا الفصل، سوف نركِّز الاهتمام في آليات نقل التيار في ترانزستور الإلكترون المنفرد ذي الجزيرة المعدنية العادية أو الفائقة الموصلية، وعلى تطبيقات هذا الترانزستور.

2.1.11 مقدمة نظرية Theoretical background

1.2.1.11 عبور الإلكترونات النفقي Electron tunneling

جرت صياغة مفهوم العبور النفقي للشحنة المنفردة Single charge tunneling في أواسط ثمانينيات القرن الماضي. فقد تبيَّن أن النظرية "المحافِظة" "Orthodox" theory [13–10] الخاصة بعبور الشحنة المنفردة نفقياً ناجحة جداً في وصف معظم النتائج التجريبية. يتمثَّل المبدأ العام لعمل ترانزستور الإلكترون المنفرد في التحكُّم في عبور الشحنة المنفردة نفقياً. يجب أن توجد في المنظومة التي من هذا النوع جزر صغيرة تتصل مع مناطق معدنية أخرى بواسطة حواجز نفقية فقط، مع مقاومة نفقية إجمالية R_Σ تتجاوز قيمتها المقاومة الكمومية $R_Q= h /e^2$ التي تساوي 25.8 kΩ تقريباً. وهذا شرط يقوم على مبدأ الارتياب (Uncertainty) الكمومي: كي تعبر شحنة إضافية نفقياً إلى الجزيرة، فإن ارتياب الطاقة $\hbar /R_\Sigma C_\Sigma$ المقترن بمدة الحياة الناجمة عن العبور النفقي يجب أن يكون أصغر كثيراً من طاقة الشحن الكولومبية (Coulomb charging energy) التي تعطى بـ $E_c = e^2/2C_\Sigma$.

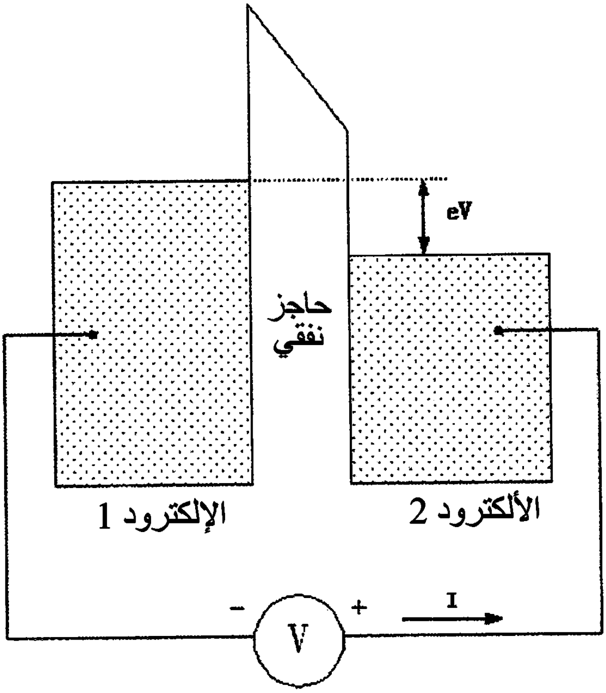
أما المتطلبان الآخران لملاحظة مفاعيل عبور الشحنة المنفردة فهما أن تكون الجزر صغيرة بقدر كاف (أي أن تكون C_Σ صغيرة، ولذا تكون E_c كبيرة) وأن تكون درجة الحرارة (T) صغيرة بحيث تكون الطاقة E_C اللازمة لإضافة حامل شحنة إلى الجزيرة أكبر كثيراً من الطاقة المتاحة من التفاوتات الحرارية، أي $E_c >> k_B T$. يضمن هذان الشرطان تحكُّم طاقة الشحن الكولومبية في انتقال الشحنات عبر الجزيرة.

لفهم انتقال الإلكترون عبر ترانزستور الإلكترون المنفرد، سوف نتحرَّى العبور النفقي بين إلكترودين معدنيين مفصولين بواسطة حاجز عازل، وفق المبيَّن في الشكل 1.11 والملخَّص في الفصل العاشر. يفصل بين طاقتي فيرمي في الإلكترودين مقدار يساوي eV [(أ)]. والفكرة الأساسية هي أن هناك احتمالاً أكبر من الصفر لانتقال الشحنة بالعبور النفقي الكمومي بين معدنين مفصولين بحاجز عازل رقيق يمنع العبور النفقي عادة. ويتناقص هذا الاحتمال أسِّياً مع المسافة الفاصلة بين المعدنين ويعتمد على خواص المادة العازلة. ويمكن للإلكترونات أن تنتقل نفقياً عبر الحاجز بواسطة الانتقالات الأفقية الحافظة للطاقة، من الحالات الممتلئة في الإلكترود 1 إلى الحالات الشاغرة في الإلكترود 2. ويمكن تحديد معدل العبور النفقي من الإلكترود 1 إلى الإلكترود 2 بـ (راجع الملحق أ):

(أ) يمثِّل الرمز e مقدار شحنة الإلكترون، أي: $e = |e|$.

$$\Gamma_{1\rightarrow 2} = \frac{eV}{e^2 R_T (1 - e^{-\beta eV})} \quad (1.11)$$

حيث R_T هي مقاومة الحالة الطبيعية للوصلة النفقية.



الشكل 1.11 رسم توضيحي للانتقال النفقي عبر وصلة مؤلفة من إلكترود–عازل– إلكترود عند $T = 0$.

ويُعطى معدل الانتقال النفقي في الاتجاه العكسي $T_{2\rightarrow 1}$ أيضاً بنفس العلاقة بعد تغيير إشارة فولتية الانحياز:

$$\Gamma_{2\rightarrow 1} = \frac{eV}{e^2 R_T (e^{\beta eV} - 1)} \quad (2.11)$$

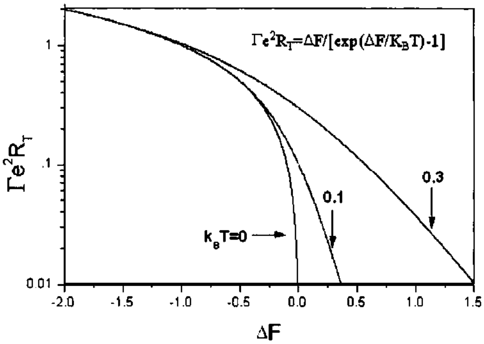
حينئذ يمكن حساب التيار الصافي المار في الوصلة بطرح التيار النفقي العكسي من التيار النفقي الأمامي:

$$I(V) = e\,(\Gamma_{1\rightarrow 2} - \Gamma_{2\rightarrow 1}) \quad (3.11)$$

وبعد التعويض عن معدلي العبور النفقي نحصل على:

$$I(V) = V/R_T \qquad (4.11)$$

وبذلك نكون قد عدنا إلى قانون أوم.



الشكل 2.11 معدل عبور الإلكترون النفقي لوصلة موصل–عازل – موصل بدلالة تغير الطاقة الحرة في المنظومة عند قيم مختلفة لـــ k_BT.

تُمكِن إعادة كتابة معدلات العبور النفقي بدلالة تغيُّر طاقة ΔF أكثر عمومية. يُعرَّف تغيُّر الطاقة ΔF بأنه تغيُّر طاقة المنظومة الحرة Free energy حين الانتقال من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية. وفي الحالة التي ناقشناها، ينتقل الإلكترون من الإلكترود 1 إلى الإلكترود 2 في الاتجاه الذي يفرضه فولتية الانحياز المطبَّق، ويقوم مصدر فولتية الانحياز ببذل مقدار من الشغل يساوي eV. لنفترض أن الإلكترون الذي يعبر النفق يسترخي بسرعة إلى مستوى فيرمي، فتنخفض طاقة المنظومة الحرة بنفس المقدار، لأن شغلية العبور النفقي غير عكوسة من حيث المبدأ. لذا يكون $\Delta F = -eV$، وبذلك يمكننا التعبير عن معدل الانتقال النفقي بدلالة ΔF:

$$\Gamma(\Delta F) = \frac{1}{e^2 R_T}\frac{\Delta F}{e^{\beta\Delta F}-1} \qquad (5.11)$$

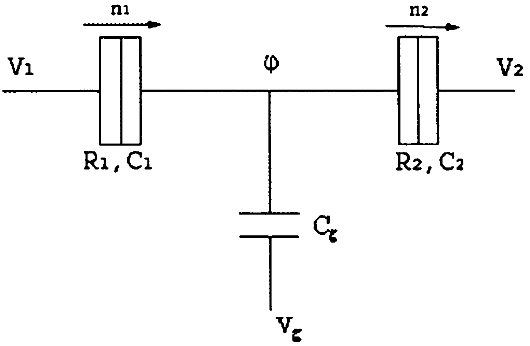
يُري الشكل 2.11 المنحنيات البيانية لمعدل العبور النفقي بدلالة ΔF عند درجات حرارة مختلفة. وتمثِّل معادلة المعدل هذه أساس النظرية المحافِظة لعبور الإلكترون المنفرد نفقياً[10–13].

2.2.1.11 عقبة كولومب Coulomb blockade

وفقاً لما ناقشناه سابقاً، وعندما تتناقص سعات الوصلات بقدر كافٍ، تصبح طاقة الشحن الكولومبية E_C لإلكترون منفرد كبيرة، وحينئذ تُصبح الشحنة المتقطعة ذات أهمية كبيرة. سوف نستقصي أولاً وصلة نفقية وحيدة مع سعة صغيرة. تساوي الطاقة الكهرباء

الساكنة لمكثف معزول، سعته تساوي C وشحنتَي إلكتروديها تساويان $Q > 0$ و $-Q$، المقدار $Q^2/2C$، أو $CV^2/2$، حيث $V = Q/C$. فإذا انتقل إلكترون نفقياً من الإلكترود السالب إلى الإلكترود الموجب، أصبحت شحنة المكثف $\pm(Q-e)$، وبذلك تصبح طاقة المكثف $(Q-e)^2/2C$[ب]. ويشير ذلك إلى ازدياد في طاقة المنظومة إلا إذا كانت الشحنة الابتدائية $Q \geq e/2$، أي $V \geq e/2C$. بكلمات أخرى، انتقال الإلكترون ممنوع الحدوث بالطاقة عند الفولتيات $V < e/2C$. يسمى هذا النمط من انعدام التيار النفقي برغم وجود فولتية لا يساوي الصفر على طرفي الوصلة بعقبة كولومب (Coulomb blockade)[10].

ونظراً إلى أن سلَّم الزمن (الثابت الزمني) ذا الصلة بالعبور النفقي يتحدَّد بالمقاومة النفقية والسعة، أي $\tau = RC$، الذي يساوي نحو 10^{-10} s، فإن مقاومة التفريع الفعالة تتحدَّد بخصائص التردد العالي للإلكترودين بالقرب من الوصلة، لا بمقاومة فولتية الانحياز المستمر. لذا، وما لم نُدخِل مقاومتين صغيرتَيْ الحجم بجوار الوصلة تماماً[14]، فإن الممانعة (Impedance) الفعالة سوف تكون ممانعة الإلكترودين للترددات العالية، والتي تساوي نحو 100 Ω، وهذه المقاومة أصغر كثيراً من R_Q. لذا يكون من الصعب رصد مفعول عقبة كولومب في وصلة نفقية وحيدة، مهما كانت درجة الحرارة منخفضة. ولتجاوز هذه المشكلة، نحتاج إلى منظومة وصلة مزدوجة كل وصلة فيها معزولة بفعالية عن المحيط ذي الممانعة المنخفضة بواسطة مقاومة نفقية عالية وسعة منخفضة مع الوصلة الأخرى[14،10] (نظر الشكل 3.11).



الشكل 3.11 رسم توضيحي لترانزستور إلكترون منفرد يبيِّن وصلتين نفقيتين بسعتين صغيرتين. يتميز هذا الترانزستور بمقاومة وصلة R وسعة C، وببوابة سعوية الربط.

(ب) نفترض هنا أن الوصلة الوحيدة ليست دارة مغلقة، ولذا فإن شحنتي المكثف لا تصبحان في حالة توازن مع بقية الدارة.

3.2.1.11 علاقات الطاقة في منظومة الوصلة المزدوجة

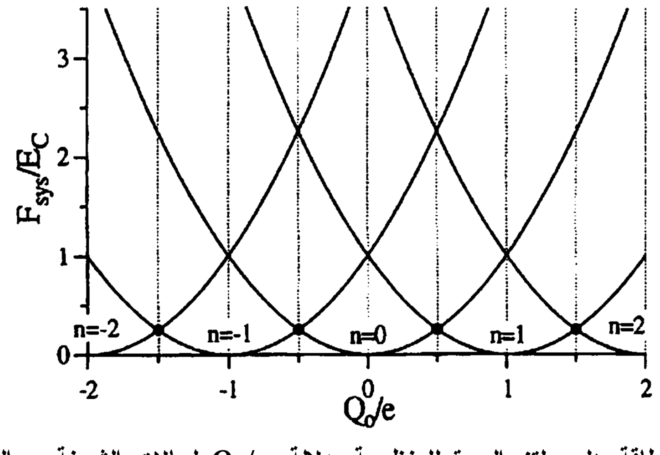
Energy relations in double junction systems

سوف نتحرّى في هذا المقطع الطاقة في منظومة الوصلة المزدوجة المصنوعة من معادن عادية فقط. تُعتبر الجوانب ذات العلاقة بالطاقة على درجة من الأهمية لأنه عندما نعرف كيفية حساب التغير في الطاقة الحرة ΔF لحدث نفقي، يمكننا حساب المعدل الذي يحصل به ذلك الحدث. وعندما يكون إلكترودا الترانزستور وجزيرته من معدن عادي، يتحدد هذا المعدل بالمعادلة 5.11. وعندما تُصبح جميع معدلات العبور النفقي معلومة، يمكننا تحديد التيار النفقي عبره.

يمثِّل n_1 و n_2 في الشكل 3.11 عدد الإلكترونات التي تعبر الوصلتين 1 و 2 نفقياً. نعرِّف العدد الصحيح $n = n_1 - n_2$ بأنه عدد الإلكترونات الفائض في الجزيرة، ونعرِّف العدد الصحيح $m = n_1 + n_2$ بأنه العدد الإجمالي للإلكترونات التي عبرت كلتا الوصلتين نفقياً. حينئذ يُعبَّر عن طاقة المنظومة الحرة بالعلاقة التالية:

$$F_{sys}(n,m) = \frac{(Q_0 - ne)^2}{2C_\Sigma} - \left[m + n\frac{C_2 - C_1}{C_\Sigma} \right] \frac{eV}{2} \qquad (6.11)$$

حيث C_Σ هي السعة الكلية بين الجزيرة وإلكترودي فولتية الانحياز وإلكترود البوابة، و $Q_0 = C_g V_g$ هي الشحنة التي تحثها البوابة (راجع الملحق ب للاطلاع على تفاصيل الاشتقاقات).



الشكل 4.11 طاقة هلمهولتز الحرة للمنظومة بدلالة Q_0 / e لحالات الشحنة n المختلفة عند $V = 0$.

يعبِّر الحد الأول في F_{sys} عن طاقة الشحن بشحنة جزيرة فعالة تساوي Q_0-ne[ج]. ويمثِّل الحد الثاني إجمالي الشغل الذي تبذله مصادر فولتيات الانحياز. ونظراً إلى أن n يجب أن تكون عدداً صحيحاً، نحصل على الطاقة الدنيا لشحنة معينة Q_0 عندما يكون n أقرب عدد صحيح إلى Q_0/e. هذا يعني أن أدنى طاقة شحن n يجب أن تقع ضمن المجال:

$$\frac{Q_0}{e}-\frac{1}{2}\leq n\leq\frac{Q_0}{e}+\frac{1}{2} \qquad (7.11)$$

رُسِمت طاقة المنظومة في الشكل 4.11 على شكل سلسلة من القطوع المكافئة عند $V=0$. ويوافق كل منحنٍ عدداً مختلفاً n من الإلكترونات الفائضة على الجزيرة. وعندما نغيِّر فولتية البوابة على كامل مجاله، أي نغيِّر شحنة البوابة Q_0، نغيِّر مستوى طاقة المنظومة المفضل. ويتقاطع القطعان المكافئان لـــ n و $n\pm 1$ عند $Q_0=(n\pm ½)\,e$ عند طاقة تساوي $E_c/4$. وعند كل نقطة تقاطع، ينتقل أحد الإلكترونات نفقياً إلى الجزيرة أو منها، مغيراً عدد الإلكترونات الفائضة فيها من n إلى $n\pm 1$. ونظراً إلى أن طاقة المنظومة تابع دوري لـــ Q_0، يكون التيار تابعاً دورياً لـــ Q_0 أيضاً بدورة تساوي e، وتحصل ذروة في قيمة التيار عند القيم ذات الأنصاف من Q_0/e. بكلمات أخرى، ضمن دورة تعديل واحدة للتيار، أي عندما يزداد فولتية البوابة بـــ $\pm e/C_g$، يضاف إلكترون واحد إلى الجزيرة أو يزال منها. ويكون التيار عبر هذه التجهيزة تابعاً لفولتية الانحياز V وفولتية البوابة V_g، وبذلك تسلك سلوك الترانزستور. ولذا سُمِّيت بترانزستور الإلكترون المنفرد.

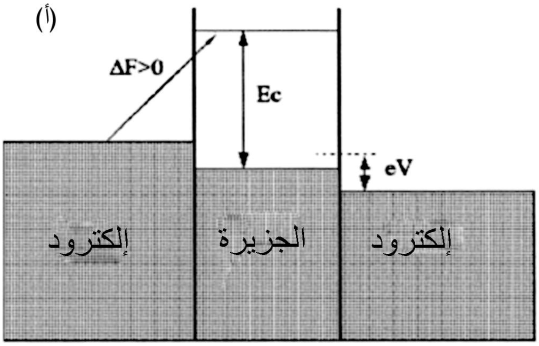
4.2.1.11 مخططات طاقة تبيِّن العبور النفقي للإلكترون المنفرد

Energy diagrams illustrating single electron tunneling

من المفيد رسم مخططات طاقة بسيطة لإيضاح كيفية نشوء عقبة كولومب وكيفية التغلب عليها. تبين الأشكال 5.11–7.11 مخطط الطاقة للانتقال النفقي في ترانزستور الإلكترون المنفرد ذي المعدن العادي (المنظومة NNN التي يتألف الإلكترودان فيها والجزيرة من معدن عادي Normal) والوصلتين المتناظرتين، أي حيث $C_1=C_2$. وتُمثَّل

[ج] نظراً إلى أن شحنة الجزيرة الفعالة تؤثِّر في قوة حاجز طاقة الشحنة، يمكن استعمال فولتية البوابة لضبط هذا الحاجز، ومن ثمَّ لتعديل التيار المار عبر الترانزستور.

الطاقة التي يمكن تأمينها من مصادر فولتية الانحياز بإزاحة مستوى فيرمي في أحد الإلكترودين بالنسبة إلى الآخر بمقدار eV. ويُمثَّل التغير في طاقة الشحن الناتج من العبور النفقي بالمسافة بين مستوى فيرمي في الجزيرة والخط المستمر الذي يقع فوقه. ويمثِّل هذا الخط المستمر موقع مستوى فيرمي بعد حدوث العبور النفقي.



الشكل 5.11–أ مخطط الطاقة في ترانزستور الإلكترون المنفرد مع سعتي وصلة متناظرتين. تنشأ عقبة كولومب عندما يصبح العبور النفقي غير ملائم من حيث الطاقة.

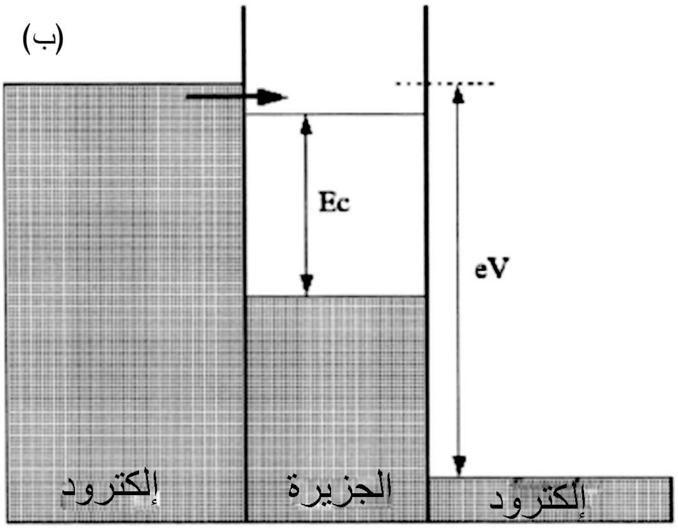
بغية التغلب على عقبة كولومب في وصلتين متناظرتي الانحياز عند فولتية بوابة $V_g = 0$، يجب أن يتجاوز فولتية الانحياز قيمة عتبة يتحقَّق عندها $\Delta F_{n\rightarrow n+1} = 0$. وهذا يعطي:

$$eV \geq (2n+1)\frac{e^2}{C_\Sigma} = 2\,(2n+1)\,E_C \qquad (8.11)$$

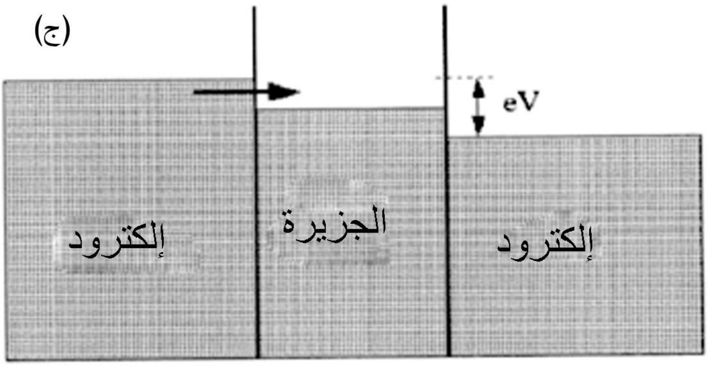
يبين الشكل 5.11–أ حالة $n = 0$ حيث يزيد العبور النفقي من الطرف الأيسر إلى الجزيرة طاقة الشحن بمقدار E_C. وعندما يكون $V < e/C_\Sigma$، لا يكون هذا العبور النفقي مفضلاً طاقياً ($\Delta F > 0$) ويحصل بمعدل متخامد أسِّياً عند $T << E_C$. لذا يمر تيار صغير جداً في المنظومة مانعاً العبور النفقي.

يبين الشكل 5.11– ب أنه عندما يكون $V > e/C_\Sigma$، فإن مصدر فولتية الانحياز يوفِّر طاقة كافية للتغلب على حاجز طاقة الشحن، وتزول عقبة كولومب ويجري التيار عبر المنظومة.

ويبين الشكل 5.11– ج أنه عندما يكون $Q_0 = e/2$، تختفي عقبة كولومب كلياً، ويتدفق التيار حينئذ عبر المنظومة عند أي قيمة فولتية انحياز لا تساوي الصفر.



الشكل 5.11–ب عندما توفِّر مصادر فولتية الانحياز طاقة كافية للتغلب على حاجز طاقة الشحن، يحصل انتقال نفقي للإلكترون المنفرد.



الشكل 5.11–ج عند القيمة $Q_0 = e/2$، ينخفض كمون الجزيرة بمقدار E_C فتختفي عقبة كولومب عند جميع فولتيات الانحياز.

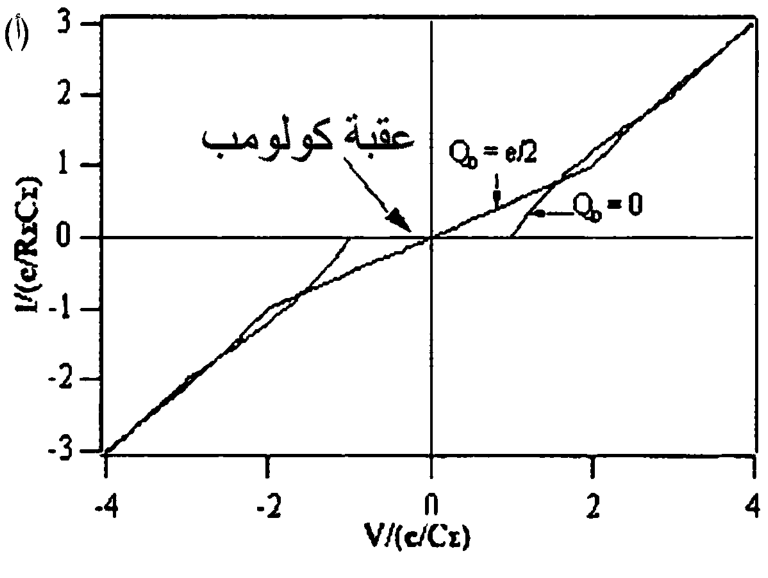
ويبين الشكل 6.11 خصائص التيار–الفولتية I-V لوصلتين لهما مقاومتان نفقيتان متساويتان في حالتي $Q_0 = 0$ و $Q_0 = e/2$. ويبين المنحني $Q_0 = 0$ عقبة كولومب كبيرة، ويُبدي المنحنى $Q_0 = e/2$ موصلية لا تساوي الصفر عند فولتية انحياز يساوي الصفر.

وفيما يخص العبور النفقي للإلكترون عبر الوصلتين 1 و 2، يمكننا حساب تغيرات الطاقة حين الانتقال من الحالة n إلى الحالة $n \pm 1$ وفقاً لما يلي[15]:

$$\Delta E_1^{\pm} = \frac{e^2}{C_\Sigma}\left\{\left[\frac{1}{2} \pm \left(n - \frac{Q_0}{e}\right)\right] \pm \frac{\left(C_2 + C_g/2)V\right)}{e}\right\} \qquad (9.11)$$

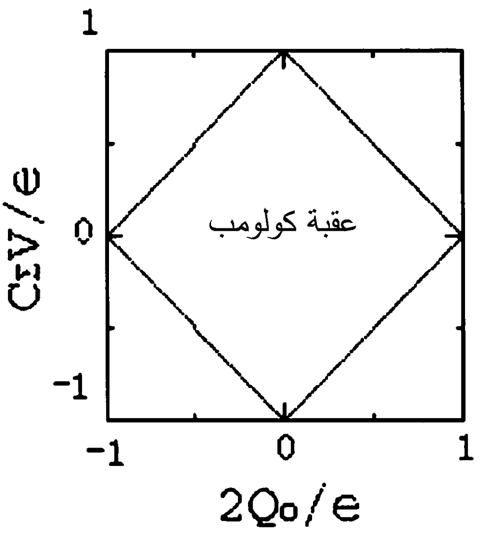
$$\Delta E_2^{\pm} = \frac{e^2}{C_\Sigma}\left\{\left[\frac{1}{2} \pm \left(n - \frac{Q_0}{e}\right)\right] \pm \frac{\left(C_1 + C_g/2)V\right)}{e}\right\} \qquad (10.11)$$

ولكي يحصل انتقال عند $T = 0$، من الضروري أن يكون تغير الطاقة ΔE ذي الصلة سالباً. وفيما يخص تيار الترانزستور الصافي، يجب أن يُسمَح بالعبور النفقي إلى الجزيرة عبر إحدى الوصلتين (خطوة الشحن) ثم عبر الثانية (خطوة تفريغ الشحنة). ويساوي مجموع قيمتي ΔE عند مرور شحنة القيمة eV تماماً دائماً، بحيث إن الطاقة تنخفض دائماً بـــ $e|V|$. إن جوهر عقبة كولومب هو أنه يجب تخفيض الطاقة عند كل من الانتقالين المتتاليين لشحن الجزيرة وتفريغها. وفي الحقيقة، كلما أصبحت الخطوة الأولى مفضلة من حيث الطاقة، تصبح الخطوة الثانية مفضلة أيضاً[د].



الشكل 6.11 منحنيات التيار–الفولتية *I-V* عند $T = 0$ لترانزستور إلكترون منفرد من النوع NNN مع مقاومتي وسعتي وصلة متشابهتين في الحالتين $Q_0 = 0$ و $Q_0 = e/2$.

[د] عندما ينتقل الإلكترون نفقياً من الجزيرة إلى الإلكترود الأيمن أولاً، ثم ينتقل إلكترون من الإلكترود الأيسر إلى الجزيرة، فإن ذلك يماثل مرور ثقب نفقياً من الإلكترود الأيمن إلى الجزيرة ثم إلى الإلكترود الأيسر.



الشكل 11. 7

يمكننا باستعمال ΔE_1^+ و ΔE_2^- تحديد عتبتي فولتية خطوة الشحن عبر الوصلة 1 وخطوة التفريغ عبر الوصلة 2. ويُحدَّد مقدار عقبة كولومب بالعتبة التي هي أقل[هـ]:

$$V_{1,th}^+ = \frac{e}{C_2 + C_g/2}\left[\frac{1}{2} + \left(n - \frac{Q_0}{e}\right)\right] \tag{11.11}$$

$$V_{2,th}^- = \frac{e}{C_1 + C_g/2}\left[\frac{1}{2} - \left(n - \frac{Q_0}{e}\right)\right] \tag{12.11}$$

لذا يمكن التغلب على عقبة كولومب بتراكيب معينة لفولتيتي الانحياز V والبوابة V_g. وفي حالة الوصلتين المتناظرتين (أي عندما $C_1 = C_2$)، وعندما تتحقَّق المتراجحة التالية، يُمنع العبور النفقي:

$$C_\Sigma |V| / e < (2n+1) - 2C_g |V_g| / e \tag{13.11}$$

وعندما يكون $n = 0$، نجد أن عقبة كولومب تحصل ضمن المنطقة الموجودة في داخل الالماس في الشكل 7.11. وإذا كانت الوصلتان غير متناظرتين، يلتوي شكل الالماس. ومن المَيْلين، يمكن استنتاج سعة كل وصلة.

(هـ) تصبح ΔE_1^+ لخطوة الشحن سالبة في حالة فولتية الانحياز الموجبة الذي يقع فوق العتبة $V_{1,th}^+$، وتصبح ΔE_2^- سالبة في حالة فولتية انحياز موجبة فوق $V_{2,th}^-$.

5.2.1.11 حساب تيار عبور الإلكترون المنفرد نفقياً بالنظرية المحافِظة

Single electron tunneling current calculation-orthodox theory

نصِف في هذا المقطع باختصار كيفية حساب التيار النفقي الذي يمر في ترانزستور إلكترون منفرد ذي إلكترودين وجزيرة من معادن عادية. نفترض أولاً أن الإلكترونات لا تستطيع الانتقال نفقياً عبر الوصلتين في آن واحد. يسمى العبور في آن واحد بالعبور النفقي المشترك (Co-tunneling) الذي سوف نناقشه في المقطع القادم. سوف نحسب الـ ΔF's المقترنة بالانتقال من حالة الشحنة n إلى حالة الشحنة n' باستعمال المعادلة 6.11. وحينما تصبح الـ ΔF's معروفة يمكن حساب جميع معدلات العبور النفقي باستعمال المعادلة 5.11.

نعرِّف احتمال الحالة المستقرة $\sigma(n)$ بأنه التوزُّع الإحصائي للإلكترونات على الجزيرة. وبافتراض عدم وجود تراكم للشحنة على الجزيرة في حالة الاستقرار، يمكننا تحديد $\sigma(n)$ [و] بجعل الاحتمال الكلي للعبور النفقي إلى حالة مساوياً للاحتمال الكلي للعبور النفقي إلى خارجها. والمعادلة الرئيسية لتحديد $\sigma(n)$ هي:

$$\sum_{n}\sigma(n)\Gamma(n\rightarrow n') = \sum_{n'}\sigma(n')\Gamma(n'\rightarrow n) \qquad (14.11)$$

تتضمن $\Gamma(n\rightarrow n')$ كلاًّ من المعدلين $\Gamma_1\ (n\rightarrow n')$ و $\Gamma_2\ (n\rightarrow n')$ للانتقال من الحالة n إلى حالة n' عبر الوصلتين نفقياً، ويُجرى الجمع على كل شحنات الجزيرة الممكنة. وفي حالة المعادن العادية، تتصل الـ n حالة المتجاورة فقط معاً من خلال العبور النفقي. ويحقِّق التوزُّع التوازن المفصَّل Detailed balance:

$$\sigma(n)\ \Gamma(n\rightarrow n+1) = \sigma(n+1)\Gamma(n+1\rightarrow n) \qquad (15.11)$$

وهذا ما يمكِّننا من حل $\sigma(n)$ على أن يتحقَّق شرط المعايرة $\Sigma_n\ \sigma(n) = 1$. وعندما يكون الإلكترود أو الجزيرة موصلاً فائقاً، تتغير آلية التيار إلى إلكترونين يعبران نفقياً عند فولتيات انحياز منخفضة، أي من n إلى $n\pm 2$. وفي هاتين الحالتين، يجب حل كامل معادلة المصفوفة 14.11.

وبعد تحديد تابع توزُّع شحنة الجزيرة $\sigma(n)$، يمكننا حساب تيار الحالة المستقرة عبر الترانزستور بالأخذ في الحسبان للانتقالات عبر وصلة واحدة لأي شحنة جزيرة

[و] يمكن اعتبارها مماثلة للعناصر القطرية (diagonal) في مصفوفة الكثافة الكمومية.

ممكنة. وفي حالة المعادن العادية، وبالأخذ في الحسبان لعبور النفقي الأمامي والعكسي عبر كل وصلة، تُمكِن كتابة محصلة التيار بالشكل التالي:

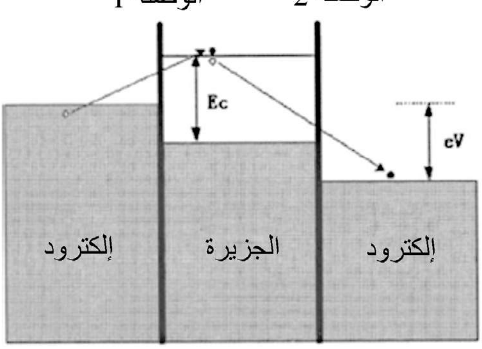
$$I(V) = -e \sum_n \sigma(n)[\Gamma_1(n \to n+1) - \Gamma_1(n \to n-1)] \quad (16.11)$$

$$= -e \sum_n \sigma(n)[\Gamma_2(n \to n-1) - \Gamma_2(n \to n+1)] \quad (17.11)$$

ونظراً إلى أنه ليس هناك من تراكم للشحنة على الجزيرة في الحالة المستقرة، يكون التيار في الوصلتين متساوياً. تُسمى هذه الطريقة الشاملة لحساب التيار بالنظرية المحافِظة لعبور الإلكترون المنفرد نفقياً[10-13].

6.2.1.11 آليات العبور النفقي المشترك Co-tunneling mechanisms

سوف نتحرَّى الآن حالة عقبة كولومب حيث يكون فيها العبور النفقي المتسلسل لإلكترون من الإلكترود الأيسر إلى الجزيرة غير مفضل من حيث الطاقة ($\Delta F > 0$)، ومن ثمَّ ممنوع حتى بوجود فولتية انحياز لا يساوي الصفر. لذا، ووفقاً لما ناقشناه سابقاً، من غير الممكن نقل إلكترون من الإلكترود الأيسر إلى الإلكترود الأيمن بالعبور النفقي المتسلسل لإلكترون منفرد عبر الوصلتين. أما سيرورة العبور النفقي المشترَك فتجعل النقل ممكناً. هناك نوعان من سيرورات العبور النفقي المشترَك: (1) سيرورة غير مرنة تنغمس فيها حالتَا إلكترون مختلفتان وتوجد فيها إثارة إلكترون–ثقب متبقية على الجزيرة، و (2) سيرورة مرنة، تنغمس فيها نفس حالة الإلكترون في كلتا سيرورتي العبور النفقي، ولا توجد فيها إثارة متبقية.



الشكل 8.11 مخطط توضيحي لسيرورة عبور نفقي مشترَك غير مرنة. برغم أن هذه السيرورة تحصل في منطقة عقبة كولومب، فإنه ما زال من الممكن للإلكترون الانتقال عبر الترانزستور بالعبور النفقي لكلتا الوصلتين في آن واحد، مع ترك إثارة إلكترون وثقب على الجزيرة.

يوضح الشكل 8.11 سيرورة العبور النفقي المشترك غير المرنة. تؤدي علاقة ارتياب الطاقة والزمن في الميكانيك الكمومي إلى تفاوتات كمومية في الشحنة الكهربائية على الجزيرة خلال مدة قصيرة تقترن بحدث العبور النفقي. وعندما ينتقل إلكترون واحد نفقياً إلى الجزيرة ويتركها إلكترون ثان نفقياً خلال المدة $\hbar/E_c$، تكون النتيجة الصافية انتقال إلكترون نفقياً عبر كامل المنظومة. وتتضمن هذه السيرورة انتقال إلكترونات نفقياً في نفس الوقت(ز) عبر الوصلتين بواسطة حالة وهمية (افتراضية Virtual) وسيطة مع ازدياد في الطاقة الكهرساكنة، مع ترك إثارة للإلكترون – ثقب على الجزيرة[16]. وتنقل سيرورة العبور النفقي المشترك غير المرنة تلك طاقة المنظومة الكهرساكنة إلى طاقة إثارة للإلكترون – ثقب. ونظراً إلى أن هذه السيرورة من المرتبة الثانية، يكون معدل العبور النفقي المشترك صغيراً مقارنة بمعدل العبور النفقي المتسلسل، ومع ذلك، تبقى هذه السيرورة مهيمنة في نظام العقبة الكولومبية، حيث ينعدم العبور النفقي المتسلسل.

ويمكن حساب معدل العبور النفقي المشترك غير المرن بتطبيق قاعدة فيرمي الذهبية فيما يخص الانتقالات ذات المراتب العليا. عند درجات الحرارة المنخفضة، يُعطى التيار الناتج من هذه السيرورة بـــ[17]:

$$I_{\text{elastic}}=\frac{\hbar}{12\pi e^2 R_1 R_2}\left(\frac{1}{\Delta E_1}+\frac{1}{\Delta E_2}\right)^2[(eV)^2+(2\pi k_B T)^2]V \quad (18.11)$$

حيث ΔE_1 و ΔE_2 هما تغيُّرا الطاقة المقترنين بالعبور النفقي المتسلسل في الوصلتين الأولى والثانية وفقاً للمعادلتين 9.11 و 10.11. هنا ΔE_1 و ΔE_2 << eV. ويتغير التيار كتغير مكعب الفولتية V، ويؤدي إلى تدوير في المنحنى I-V بالقرب من بداية فولتية عبور الإلكترون المنفرد نفقياً.

يكون العبور النفقي المشترك مرناً إذا كانت نفس حالة الإلكترون منغمسة في كلتا سيرورتي العبور النفقي، وبقي ترابط الإلكترون المنتقل نفقياً موجوداً في حدث العبور النفقي. ويمكن أيضاً النظر إلى العبور النفقي المشترك المرن على أنه سيرورة يعبر فيها الإلكترون إلى الجزيرة نفقياً، ويتغلغل فيها ليخرج من الوصلة المقابلة نفقياً[18].

(ز) نستعمل العبارة "في نفس الوقت" هنا للتميز بين عبور النفق المشترك والعبور المتسلسل الذي تكون فيه المدة الفاصلة بين حدثي عبور أكبر من $\hbar/E_c$.

يُعتبر العبور النفقي المشترك غير المرن آلية نقل شحنة مهمة في ترانزستور الإلكترون المنفرد. وأول من كشفه تجريبياً هو غيرليجس وزملاؤه[19] Geerligs et al في ترانزستور إلكترون منفرد شُكِّل بالطباعة الضوئية. وفي المقابل، لم يُشاهد العبور النفقي المشترك المرن إلا في عبور جسيمات معدنية شديدة الصغر (~1–10 nm) في منظومة وصلة مزدوجة، وذلك باستعمال مجهر المسح النفقي. يحصل العبور النفقي المشترك المرن بمعدل ضئيل في ترانزستور الإلكترون المنفرد المشكَّل بالطباعة الضوئية لأن الإلكترون يستغرق مدة أطول من $\hbar/E_c$ للتغلغل عملياً من وصلة إلى أخرى.

2.11 ترانزستور الإلكترون المنفرد فائق الموصلية

Superconducting single electron transistor

1.2.11 آلية انتقال الشحنة عبر الفجوة الجزئية في المنظومة NSN

Sub-gap charge transport mechanism in a NSN system

علينا أولاً فهم آليات انتقال الشحنة في ترانزستور الإلكترون المنفرد ذي الإلكترودين المصنوعين من معدن عادي والجزيرة الفائقة التوصيل (Al) (Normal-Superconducting-Normal NSN). يحصل انتقال الشحنة عند درجات الحرارة المنخفضة وفولتيات الانحياز المنخفضة في المنظومة NSN بخطوتي أندرييف (Andreev) متتاليتين[ح] نسميهما دورة أندرييف. الخطوة الأولى هي خطوة الشحن، حيث يرتد إلكترون وارد إلى الوصلة 1 إلى ثقب على نفس الجانب من الوصلة، وذلك وفقاً لآلية انعكاس أندرييف. ويمكن اعتبار ذلك حدثاً يعبر فيه إلكترونان نفقياً إلى الجزيرة لتكوين زوج كوبر Cooper[20,21]. والخطوة الثانية هي التفريغ، وفيها يرتد ثقب وارد إلى الوصلة 2 إلى إلكترون، وفقاً لآلية انعكاس أندرييف أيضاً. ويمكن اعتبار ذلك حدثاً ينكسر فيه زوج كوبر ويتكوَّن إلكترونان يغادران الجزيرة نفقياً، وتعود الجزيرة إلى حالتها البدائية. تشبه خطوتا أندرييف عبور الإلكترون النفقي المتسلسل باستثناء أن إلكترونين ينتقلان الآن نفقياً في كل خطوة. ويخضع انعكاس أندرييف إلى نفس الاعتبارات الطاقية التي يخضع لها عبور الإلكترون المنفرد في منظومة الإلكترودين والجزيرة العاديين NNN. ولذا تظهر

[ح] استعمل أندرييف معدنا عاديا وناقلاً فائقاً متماسين تماساً معدنياً جيداً. لكن يمكن تعميم هذه الصورة الفيزيائية على الوصلات النفقية.

فيه عقبة كولومب أيضاً. ولحساب معدل انعكاس أندرييف، ينمذِج هكّينغ وزملاؤه[21] (Hekking et al) كل خطوة من دورة أندرييف بسيرورة من المرتبة الثانية ويجزِّئونها على النحو التالي. في أول انتقال في الخطوة 1 (الخطوة 2)، يعبر إلكترون (ثقب) نفقياً إلى الجزيرة موصلاً المنظومة من حالة بدائية إلى حالة وسيطة يوجد فيها شبه جسيم وهمي على الجزيرة. وفي الانتقال الثاني، ينتقل إلكترون آخر (ثقب آخر) نفقياً إلى الجزيرة عبر نفس الوصلة إلى حالة متزاوجة مع أشباه الجسيمات الموجودة. ويؤدي ذلك إلى إعادة اتحاد فورية تعيد المنظومة إلى حالة BCS (Bardeen, Cooper, and Schrieffer) الدنيا. وبجمع الحالات المناسبة الأولية والوسيطة والنهائية، يعطى معدل انعكاس أندرييف عبر الوصلة i بـــ:

$$\Gamma^{i}_{Andreev}(\Delta E_i) = \frac{G^{i}_{Andreev}}{e^2}\frac{\Delta E_i}{e^{\beta \Delta E_i}-1} \qquad (19.11)$$

حيث ΔE_i هو تغير الطاقة في أثناء انتقال كلا الإلكترونين، و $G^{i}_{Andreev}$ هي موصلية أندرييف في الوصلة i. لاحظ أن معادلة المعدل هذه مماثلة لمعادلة عبور الإلكترون في ترانزستور إلكترون منفرد من النوع NNN (راجع المعادلة 5.11) باستثناء أن موصلية أندرييف في الوصلة تحل محل الموصلية النفقية العادية لتلك الوصلة. لكن خلافاً للموصلية العادية، تعتمد موصلية أندرييف على الشكل الهندسي للإلكترود وبالمسار الوسطي الحر في الإلكترودين[22-24]. ونظراً إلى أن انعكاس أندرييف هو سيرورة من المرتبة الثانية، وإلى أن الوصلتين هما حاجزان نفقيان ذوا شفافية صغيرة جداً، فإنه يُتوقَّع أن تكون موصليات أندرييف أصغر كثيراً من الموصلية النفقية العادية. ففي تقدير أولي يقوم على حركة الإلكترونات القذفية بالقرب من الوصلتين، ويُهمِل مفاعيل ترابط الطور بين الإلكترونات العابرة نفقياً، تأخذ موصليات أندرييف قيماً من مرتبة[21] $5\times10^{-12}\ \Omega^{-1}$، وهذه قيمة أصغر كثيراً من $1/R_{\Sigma}$. إلا أن موصليات أندرييف المستنتجة تجريبياً أكبر بنحو 10^3 مرة من هذه القيمة. فنظراً إلى أن المسار الوسطي الحر في الإلكترودين أصغر من مقاس الوصلة، فإن الصورة القذفية المفترضة هنا غير صحيحة، ويجب أخذ مفاعيل ترابط الطور في الحسبان مباشرة[25]. ويتوقع أن يعتمد مقدار تحسُّن موصلية أندرييف بواسطة ترابط الطور على الشكل الهندسي الدقيق بالقرب من الوصلتين النفقيتين، وعلى مواقع الشوائب ومواقع البعثرة الأخرى.

2.2.11 آلية نقل شحنة الفجوة الجزئية في المنظومة SSS

Sub-gap charge transport mechanisms in a SSS system

يبين الشكل 9.11 بيانات تجريبية عند درجة حرارة منخفضة ومجال مغنطيسي معدوم لعينة يتألف فيها كل من الإلكترودين والجزيرة من موصلات فائقة (منظومة SSS)[26]. جرى قياس التيار في أثناء تغيير الفولتية V ببطء وتغيير الفولتية V_g بسرعة، فتشكَّل غلاف لجميع منحنيات التيار $I(V, V_g)$ الممكنة. يبيِّن المنحني العلوي في الشكل 9.11 صعوداً حاداً عند 960 μv. ونظراً إلى أن هذه المنظومة هي منظومة موصلات فائقة، يجب أن يحصل على هذا الصعود عند $V = 4\Delta /e$، حيث تتولَّد فجوة فائقة الموصلية تساوي $\Delta = 240$ μeV. وتنجم ذُرى (Peaks) التيار الظاهرة عند 660 μv عن دورة شبه جسيم جوزيفسون "2*e*-*e*-*e*" (Josephson-Quasiparticle-JQP) التي يحصل فيها بعد عبور زوج كوبر النفقي لإحدى الوصلتين عبوران نفقيان متسلسلان لشبه جسيم للوصلة الأخرى[27–30]. سوف نهتم هنا بسلوك المنظومة عند فولتية انحياز صغير جداً تقريباً، وفقاً للمنحنى المكبَّر المبيَّن في الجزء السفلي من الشكل 9.11.

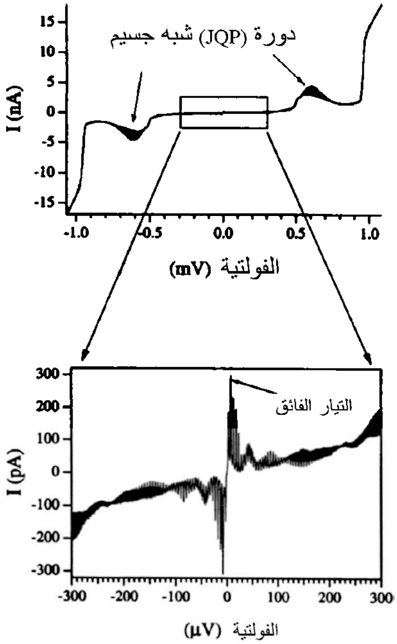
وثمة في منظومة الموصلات الفائقة هذه طاقة أخرى على درجة من الأهمية، إضافة إلى E_c و Δ، هي طاقة اقتران جوزيفسون E_j (Josephson coupling energy). وهناك ثلاث حالات متمايزة لهذه الطاقة: إذا $E_c << E_j$، كانت مفاعيل طاقة الشحن صغيرة، واتصفت المنظومة من حيث المبدأ بمفعول جوزيفسون العادي. وإذا كان $E_c >> \Delta$، هيمنت طاقات شحن الإلكترون المنفرد، واتضحت حينئذ دورية *e*، وأصبح عبور زوج كوبر النفقي غير هام. أما أكثر الحالات أهمية فهي عندما يكون $E_c < E_j < \Delta$، وسوف نبيِّن أن هناك تياراً فائقاً في هذه الحالة يُعدَّل بشحنة البوابة Q_0 بدور يساوي $2e$[15].

إذا كانت لدينا وصلات فيها $R_\Sigma >> R_Q$، كانت $E_j \approx (R_Q / R_\Sigma)\,\Delta << \Delta$، وبذلك يكون هناك مجال كبير لـــ E_c تبقى ضمنه هاتان المتراجحتان (Inequalities) صحيحتين. وتمكِّننا حقيقة كون Δ أكبر من جميع الطاقات الأخرى من قصر اهتمامنا (عند $T = 0$) على حالات الجزيرة التي تحتوي على عدد زوجي فقط من الإلكترونات التي تكوِّن أزواج كوبر[15]. لتكن E_{j1} و E_{j2} طاقتي اقتران جوزيفسون للوصلتين اللتين تربطان الجزيرة بالإلكترودين الفائقَيْ الموصلية، و φ_1 و φ_2 فرقَا الطور بينهما، و $\upsilon = \varphi_1 + \varphi_2$ مجموع الطورين. حينئذ، وفي حالة C_Σ كبيرة، ومن ثمَّ E_c مهملة، يُحسب التيار الفائق من المعادلة التالية:

$$I_S = \frac{2e}{\hbar}\frac{E_{j1}E_{j2}\sin\upsilon}{E_j} \qquad (20.11)$$

حيث:

$$E_j(\upsilon) = \sqrt{E_{j1}^2 + E_{j2}^2 + 2E_{j1}E_{j2}\cos\upsilon} \qquad (21.11)$$



الشكل 9.11 بيانات $I(V, V_g)$ لعينة SSS. يبين المنحني n العلوي منطقتي شبه جسيم جوزيفسون، ويبيِّن السفلي التيار الفائق الذي يعتمد كثيراً على قيمة Q_0.

وعند الحد الآخر حيث $E_c > E_j$ الذي يطغى فيه حد طاقة الشحن، تبيَّن[31] أن التيار الفائق عند نقاط الانحلال (Degeneracy) بين حالات n الزوجية (أي، عند القيم الصحيحة الفردية لـــ Q_0/e) هي:

$$I_S = \frac{2e}{\hbar}\frac{E_{j1}E_{j2}\sin\upsilon}{2E_j} \qquad (22.11)$$

وهذه نصف القيمة التي وجدناها في المعادلة 20.11 في حالة E_c المهملة. وفي منتصف المسافة بين نقطتي الانحلال، يتناقص التيار الفائق إلى قيمة دنيا تساوي:

$$I_S = \frac{2e}{\hbar}\frac{E_{j1}E_{j2}\sin\upsilon}{4E_c} \qquad (23.11)$$

الخلاصة هي أن تيار جوزيفسون يتغيَّر دورياً مع تغيُّر شحنة البوابة. وعند القيم الصحيحة الفردية لـــ Q_0/e، يصل التيار إلى قيمة قصوى معطاة في المعادلة 22.11، مقارنة بالقيم المعهودة للتيار الفائق في الوصلات المنفردة. وبين نقطتي الانحلال، ينضغط التيار بعامل من رتبة $E_j/E_c >> 1$. وتجدر الإشارة إلى أن التفاوتات الحرارية والكمومية يمكن أن تؤدي إلى تشتت الطور الذي يتميَّز بمقاومة غير معدومة للتيار الفائق، مؤديا نتيجة لذلك إلى تيار ابتدال أصغر من التيار الحرج الاسمي.

3.2.11 مفعول النِّدِّية في جزيرة فائقة الموصلية

Parity effects in a superconducting island

نحن نعرف أن الخصائص الترموديناميكية للمنظومات الصغيرة تعتمد على ندِّية (Parity) عدد الجسيمات N في المنظومة. ومن أمثلة ذلك أن طاقة الربط في نواة الذرة، ذات عدد البروتونات والنترونات الزوجي، دائماً أكبر من طاقة الربط حينما يكون ذلك العدد فردياً32. ويُتوقَّع حدوث ظاهرة مشابهة في المجموعات العنقودية المعدنية الصغيرة وفي المنظومات الوحيد البعد. وبسبب انحلال التدويم (أو السبين) (Spin) في حالات الجسيم المنفرد، تكون خصائص المجموعات العنقودية ذات أعداد الإلكترونات الفردية والزوجية مختلفة 33.

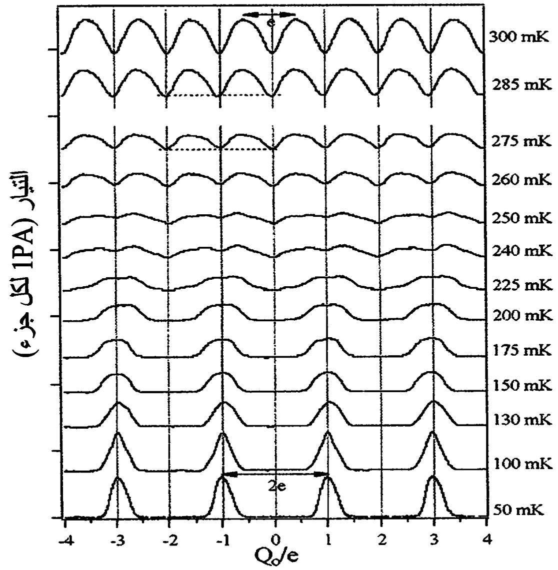
لكن في كلا هذين المثالين، يقل اللاتناظر الفردي–الزوجي، وبخاصة فرق طاقة الحالة الدنيا، مع ازدياد عدد الجسيمات، ويتلاشى عند الحدود الترموديناميكية. وُقد وجِد[35،34] أن الموصلية الفائقة تضخِّم مفعول الندِّية بطريقة تجعله يحصل حتى في جزيرة فائقة الموصلية مع عدد كبير جداً (10^9) من إلكترونات النقل. قبل تنفيذ التجارب الواردة في هذا المقطع، كان يعتقد أن قوة مفعول الندِّية الزوجية والفردية في الموصلات الفائقة تتلاشى كتلاشي $1/N$. لذا ثمة اتفاق عموماً على أن الموصل الفائق مع $N >> 1$ لا يُبدي مفاعيل ندِّية في خصائصه في سلَّم المقاسات الكبيرة. إلا أننا سوف نبيِّن أن قوة مفعول الندِّية عند درجات الحرارة المنخفضة لا تتلاشى مثل $1/N$، بل هي مستقلة عن N من حيث المبدأ. وسوف نبيِّن أنها على صلة مباشرة بالفرق بين عدد إثارات شبه الجسَيْم في الجزيرة حينما يكون N زوجياً وحينما يكون فردياً. ونظراً إلى أن هذا الفرق يساوي من حيث المبدأ 1 عند $T = 0$ بقطع النظر عن حجم المنظومة، فإن مفعول الندِّية عند درجات الحرارة المنخفضة لا يضعف عندما تصبح المنظومة أكبر.

4.2.11 رصد تجريبي لمفعول الندِّية
Experimental observation of the parity effect

سوف نبيِّن في هذا المقطع تجريبياً اعتماد مفعول الندِّية، ضمن منظومة ترانزستور إلكترون منفرد من النوع NSN، على درجة الحرارة. لقد أوضحنا أنه عندما يكون فولتية الانحياز V قريباً من الصفر، تكون طاقة المنظومة الحرة هي الطاقة الكهرساكنة:

$$U = \frac{(-en + Q_0)^2}{2C_\Sigma} \tag{24.11}$$

التي تعتمد على n، أي على عدد الإلكترونات الفائضة على الجزيرة. وعندما يُغيَّر V_g على كامل مجاله، يتغير n بمقدار 1 كلما مرت Q_0 عبر قيمة نصف صحيحة (Half integer value) (من الشكل $k + ½$ حيث k عدد صحيح). ويؤدي ذلك إلى تغيُّر في العدد الكلي، ولذا يكون التيار $I(V_g)$ عند فولتية الانحياز الثابت V دورياً، بدور يساوي e مع ذُرى عند القيم نصف الصحيحة لــ Q_0/e التي تُوافق عبور الإلكترون المنفرد نفقياً.



الشكل 10.11 منحنيات I-Q_0 تجريبية لعينة NSN عند فولتية انحياز صغير ($V = 125\ \mu V$) مع درجات حرارة تقع بين 50 mK و 300 mK. وقد أُزيحت المنحنيات على التتالي نحو الأعلى بغية الإيضاح. عند درجات الحرارة المنخفضة، تكون المنحنيات دورية جداً بدور يساوي $2e$. وعندما تزداد درجة الحرارة تدريجياً، تتغيَّر المنحنيات حتى يصبح دورها مساوياً e فوق نقطة تغيُّر درجة الحرارة $T^* \sim 285$ mK لهذه العينة.

وعندما تكون الجزيرة فائقة الموصلية، وُجِد أن المنحنى I-Q_0 المأخوذ ضمن ظروف مشابهة يصبح دورياً بدور يساوي $2e$. يبيِّن الشكل 10.11 مجموعة من المنحنيات I-Q_0 لعينة NSN (لجزيرة ألمنيوم فيها $T_c \approx 1.5$ K) عند درجات حرارة مختلفة ومجال مغنطيسي يساوي الصفر[36]. وعند درجات الحرارة الدنيا، تكون المنحنيات دورية جداً بدور يساوي $2e$ مع عبور إلكترونين نفقياً (قمَّتَا أندرييف) عند قيم فردية صحيحة من Q_0/e. ويدل هذا الدور المساوي لـــ $2e$ على أن عدد الإلكترونات على الجزيرة يتغير بمقدار 2 عندما تجتاز Q_0 ذروة تيار واحدة. وهذا يوحي بأن الجزيرة تفضل أن يكون فيها عدد إلكترونات النقل الكلي بندِّية معينة. ومع ازدياد درجة الحرارة، تتناقص حجوم ذرى أندرييف، وتنفصل كل ذروة تدريجياً إلى قيمتين عظميين اثنتين حادتين. وتتباعد هاتان القيمتان في Q_0 وتتحولان إلى ذروتين منفصلتين تماماً مع تيار عند قيم Q_0/e الصحيحة الفردية أعلى قليلاً من تلك التي عند القيم الزوجية.

وأخيراً يُصبح دور التيار مساوياً e كلياً مع ذُرى متساوية عند جميع قيم Q_0/e نصف الصحيحة، ويزداد مقدار تعديل التيار مع الزيادة الإضافية في درجة الحرارة. وقد بيَّنت التجربة أن المنحنيات I-Q_0 في الشكل 10.11 تتصف بدور يساوي $2e$ عند درجات حرارة تصل إلى[ط] 275 mK. وعند 285 mK وما فوق، لا يظهر في هذه المنحنيات سوى الدور e فقط. لذا نقدِّر درجة حرارة الانتقال من الدور $2e$ إلى الدور e بـــ $T^* \approx 285$ mK، وهذه قيمة تساوي نحو خُمس درجة الحرارة الحرجة T_C للعينة.

ولفهم مفعول الندِّية فهماً كاملاً، من الضروري إجراء حسابات حركية[37–39] بحل معادلة رئيسية لإيجاد عدد جميع الحالات المستقرة المنسجمة ذاتياً غير المتوازنة ذات الصلة، وتحديد التيار الناتج بدلالة فولتيتي الانحياز والبوابة. عند حدود فولتية الانحياز الدنيا، سوف يكون عدد الحالات قريباً من قيم التوازن عند $V = 0$. وعند فولتيات انحياز منخفضة بقدرٍ كافٍ، نتوقع أن يتناسب التيار المار في الترانزستور مع V بعامل تناسب تابع لـــ V_g و T، بناء على عدد حالات التوازن. إذن يتحدد دور التيار (e أو $2e$) بالدور الذي يتغير فيه عدد الحالات مع تغيُّر V_g. وهذا ما يسمح بكل بساطة باستعمال دورية عدد الحالات المتوازنة بدلاً من دورية التيار عند فولتيات الانحياز المنخفضة. إن هذه الطريقة

[ط] رُسِم الخط المقطَّع على المنحني I-Q_0 عند 275 mK للمساعدة على رؤية وجود الدورية $2e$.

البسيطة مفيدة جداً، برغم اقتصارها على تحديد دور $I\ (V_g)$ من دون تحديد قيمته الدقيقة وصيغة التابع التي تعبِّر عنه.

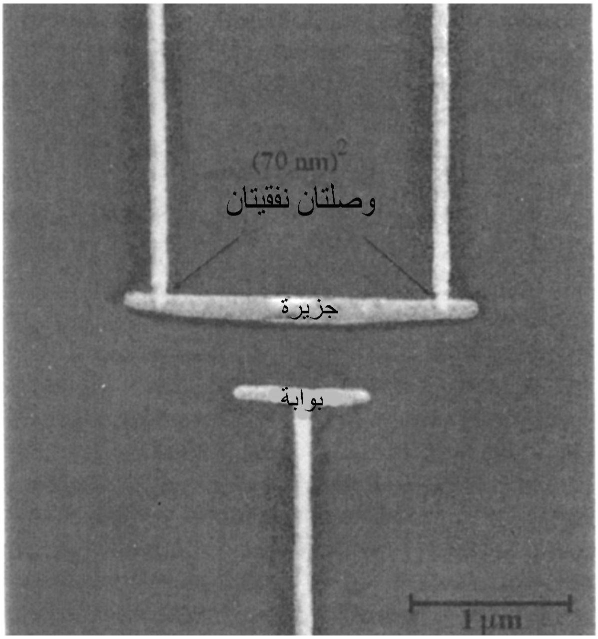
3.11 تنفيذ ترانزستورات الإلكترون المنفرد

Implementation of single electron transistors

يبيِّن الشكل 11.11 صورة لعينة مصنوعة من موصلات فائقة صُنِعت بسيرورة الطبقات الثلاث $Al/Al_2O_3/Al$. ونظراً إلى أن الألمنيوم هو موصل فائق، يمكن تشغيل هذا الترانزستور في حالة الموصلية الفائقة أو في الحالة العادية. ويمكن صنع ترانزستور الإلكترون المنفرد SET باستعمال طيف واسع من المعادن وأنصاف الموصلات والبوليمرات الموصلة. وفي هذا المقطع، سوف نَصِف أنواع الـ SETs التي تتألف الجزيرة فيها من غشاء فائق الرقة مصنوع بالليثوغرافيا الضوئية.

يُصنع هذا النوع من الترانزستورات عادةً بطريقة ليثوغرافيا حزمة الإلكترونات التي تتبعها تقنية التبخير الظلِّي (Shadow evaporation technique) ، وقد كان دولان Dolan رائد تقنية التصنيع هذه[40]. تتكوَّن هذه التقنية من سلسلة من الخطوات. وتتضمن الأولى تنمية رقاقة صقيلة من السليكون ذات طبقة رقيقة (~ 30Å) من أكسيد السليكون. تُطلى الرقاقة أولاً بطبقة بوليمرية مزدوجة حساسة لحزمة الإلكترونات. ويُستعمل مجهر المسح الإلكتروني (SEM) لطباعة أشكال الدارة على الرقاقة. ثم تُظهَّر الصورة المطبوعة بإزالة المناطق التي تعرضت للحزمة الإلكترونية. وبعد التبخير المعدني، يُزال ما تبقى من المادة الممانعة في خطوة الإزالة بالأسيتون. راجع الفصل الأول من الكتاب للاطلاع على مزيد من تفاصيل سيرورات التصنيع.

وبغية رصد مفاعيل الإلكترونات المنفردة، يجب إجراء القياسات على الـ SETs عند درجات حرارة منخفضة، وذلك لأن طاقات هذه الظواهر تقل عن 0.1 meV لسعة إجمالية من رتبة 10^{-15} F، وتساوي تقريباً الطاقة الحرارية عند 1 K. وعادة، تُجرى قياسات نقل التيار باستعمال مجس رباعي وعينات مبردة في برادات ذات درجة حرارة منخفضة جداً.



الشكل 11.11 صورة مكبَّرة جداً لترانزستور إلكترون منفرد تبيِّن عينة SSS مع جزيرة طولها 2 µm وإلكترودين عرض كل منهما 70 nm. وتبيِّن الصورة أيضاً البوابة التي تسمح بالتحكُّم في عدد الإلكترونات على الجزيرة (بعد موافقة الدكتور هِرجنروثَر J. Hergenrother مشكوراً).

وتتصف ترانزستورات الإلكترون المنفرد عادة بالحساسية العالية للضجيج[41]، ولذا تُجرى القياسات غالباً داخل غرفة محجَّبة كهرومغنطيسياً، مع ترشيح جيد لمسابر القياس. يجب تخميد الضجيج العالي التردد في المسابر بحيث لا يصل إلى العينة التي تخضع للقياس، وإلاّ يمكن للضجيج أن يسخِّنها، ويسمح بعبور نفقي فيها بمساعدة الفوتونات، الأمر الذي يمكن أن يغيِّر من سلوك نقل التيار على نحو هائل. وفيما يخص ترانزستورات الإلكترون المنفرد الفائقة الموصلية، يمكن للضجيج أن يغير التحوُّلات الطورية في وصلات جوزيفسون.

4.11 تطبيقات ترانزستورات الإلكترون المنفرد

Application of single electron transistors

تستطيع صناعة أنصاف الموصلات حالياً إنتاج ترانزستورات MOFSETs ودارات متكاملة ذات أكاسيد بوابة سماكتها تقل عن عَشر ذرات (انظر الفصل التاسع). وهذه الأغشية الرقيقة ضرورية لنشوء تيار في الترانزستور عند فولتيات منخفضة على

إلكترود البوابة. فالمصنِّعون يحتاجون إلى تخفيض فولتيات تغذية المكوِّنات الإفرادية بغية وضع مزيد من الترانزستورات ضمن رقاقة واحدة. وتتنبَّأ خارطة الطريق بأنه بحلول عام 2012 يجب أن يترافق تصغير الترانزستور بتقليص سماكة أكسيد البوابة إلى 5 ذرات سليكون[42]. وبذلك سوف يصل تقليل سماكة الأكسيد هذا في النهاية إلى حدوده الفيزيائية الأساسية، لأن عبور الإلكترونات النفقي الكمومي سوف يؤدي إلى انهيار العازل الكهربائي. ونتيجة لذلك ستصبح الترانزستورات النانوية المقاس هي الخيار المغري لتطوير دارات متكاملة ذات سرعات ومقاسات تتجاوز خارطة الطريق النهائية. ومن ناحية الترانزستورات، يوفِّر ترانزستور الإلكترون المنفرد STE مواصفات واعدة من قبيل المقاسات الصغيرة واستهلاك الطاقة المنخفض جداً والحساسية العالية للشحنة.

لقد أُجري العديد من القياسات لتوضيح انتقال الشحنة في الـــ SET. ووفقاً لما ناقشناه سابقاً، بإضافة إلكترونات إلى جزيرة هذا الترانزستور، تُمكِن دراسة التأثيرات المتبادلة بين الإلكترونات في الجزيرة، وترابط حالات الأقطاب مع حالات الجزيرة، وكيفية تغيير الموصلية الفائقة لسلوك الترانزستور. إن مقدرة الـــ SET الكبيرة على التحكم في التيار تسمح باستعماله في تطبيقات أجهزة القياس، ومنها مقياس التيار العالي الحساسية ومقاييس معايرة التيار. ويجعلها استهلاكها المنخفض للطاقة مفيدة جداً في الذواكر والدارات المنطقية العالية الكثافة. وتتصف تلك الترانزستورات أيضاً بالحساسية العالية للإشعاعات المطبقة عليها. وقد لوحظ العبور النفقي المساعَد بالفوتونات فيها، وتبيَّن أنها يمكن أيضاً أن تكشف امتصاص فوتونات إشعاعات الموجات الميكروية. وعلاوة على ذلك، يمكن استعمالها في تطبيقات التسجيل المغنطيسي. وسوف نناقش في هذا المقطع بعض التطبيقات الممكنة لترانزستورات الإلكترون المنفرد.

1.4.11 تطبيقات القياسات Metrological applications

1.1.4.11 القياسات الدقيقة للشحنة Precision charge measurements

يُعتبر ترانزستور الإلكترون المنفرد SET أداة ممتازة لقياسات الشحنة الدقيقة بسبب حساسيته العالية لها. يمكن استعمال الـــ SET لقياس الشحنة إما في الحالة العادية أو في حالة الموصلية الفائقة. عادة، يُطبَّق على الترانزستور فولتية انحياز عند نقطة يحصل فيها تعديل كبير للتيار نتيجة لتغيُّر شحنة البوابة Q_0. لذا تُقرن الشحنة المرغوب في قياسها ببوابة الترانزستور، ويُقاس التيار المعدَّل بالبوابة. وبذلك يمكن قياس شحنات

أصغر كثيراً من شحنة الإلكترون *e*. أما استبانة الشحنة الذي يمكن تحقيقه فيساوي[44] $8\times10^{-6}\ e/\sqrt{Hz}$ عند 10 Hz. بذلك يوفِّر ترانزستور الإلكترون المنفرد استبانة للشحنة أفضل كثيراً مما توفِّره أجهزة قياس الشحنة الأخرى.

وقُرِن الـ SET أيضاً سعوياً بمنظومات متنوعة لرصد حركة الشحنة فيها. فقد قُرِنت ترانزستورات معدنية من هذا النوع بنقاط كمومية نصف موصلة لرصد تفاوتات الشحنة فيها[45]. وقُرِنت بجسيمات فائقة الموصلية لتحديد إنْ كان الجسيم يحتوي على عدد زوجي أو فردي من الإلكترونات[46]. واستُعملت أيضاً لمسح أنصاف الموصلات بغية قياس تفاوتات توزُّع الشوائب فيها[47].

2.1.4.11 معايرة التيار Current standard

من تطبيقات ترانزستور الإلكترون المنفرد مِقْيَسٌ معياري للتيار. يُمرَّر في هذا الترانزستور تيار معلوم بنقل إلكترونات إفرادية عبره بمعدَّل يساوي *f*، فينجُم عن ذلك تيار يساوي $I = ef$. لقد كان ثمة عدد من المقترحات المختلفة لهذه التقنية، منها تعديل فولتيات البوابات المقرونة بالجزر في صفيفة من الوصلات النفقية[48–49]، أو تعديل الحواجز النفقية في نقطة كمومية من نصف موصل، ونقل أزواج كوبر في دارة فائقة الموصلية[51]. أما أكثر مقايس التيار المعيارية دراسة فهو ما يسمى بمضخة الإلكترونات (Electron pump) التي تتألف من عدد من الوصلات النفقية المتسلسلة مع بوابة متصلة بكل جزيرة بين الوصلات. وبتعديل فولتيات البوابات على التتالي، يمكن جر إلكترون منفرد عبر صفيفة الوصلات النفقية. وقد بلغت الدقة التي تحقَّقت في مقيَس التيار هذا 15 جزءا من المليار[52].

2.4.11 تقانة المعلومات Information technology

1.2.4.11 ذواكر ترانزستور الإلكترون المنفرد SET memories

يجعل حجم الـ SET الصغير واستهلاكه المنخفض للطاقة منه مرشحاً واعداً في صناعة تقانة المعلومات. وفي المرحلة الراهنة، تبدو ذواكر الـ SET أكثر قابلية للتطبيق من دارات الـ SET المنطقية[53]. وفيما يلي سوف نناقش طريقتين لتحقيق الذاكرة. من أمثلة الطريقة الأولى خلية ذاكرة نفاذ عشوائي ديناميكية DRAM مستقلة عن شحنة المحيط، تمثّل البت فيها بوجود أو عدم وجود بضعة إلكترونات مخزونة في الجزيرة[54].

وتُرصد شحنة الجزيرة بواسطة SET. وعندما تُقرأ الخلية، وإذا كانت هناك شحنة على الجزيرة، يهتز التيار عبر الـ SET كلما غادر إلكترون الجزيرة نفقياً. وتحصل اهتزازات التيار عند أي قيمة للشحنة المحيطية (Offset charge). وإذا لم تكن هناك شحنات مخزونة على الجزيرة، فإن التيار لا يهتز.

والنوع الآخر من ذاكرة الـ SET، الذي يسمى بذاكرة MOS الإلكترون المنفرد، يقوم أيضاً على حركة الإلكترونات الإفرادية. يشابه هذا الترانزستور كثيراً ذاكرة الـ MOS العادية ذات البوابة العائمة. تُعدِّل الشحنة الموجودة على البوابة العائمة موصلية قناة بالقرب منها. والبوابة صغيرة جداً إلى حد أنه عندما يُضاف إلكترون واحد إليها، تتغير موصلية القناة تغيُّراً كبيراً[56،55].

2.2.4.11 منطق ترانزستور الإلكترون المنفرد SET Logi

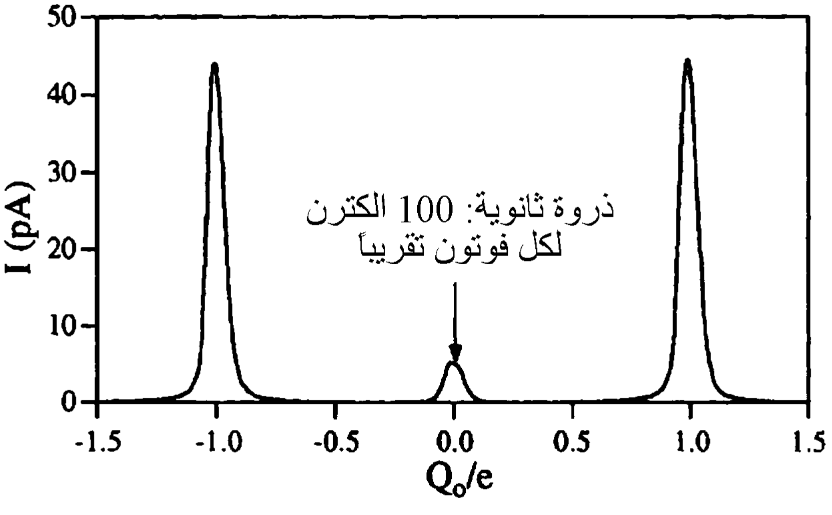
جرى في الواقع اقتراح عدد من التصاميم المنطقية المبنية على دارات SET. وبعض هذه التصاميم مشابه جداً لتصاميم السيموس CMOS حيث تمثَّل البتات بمستويات فولتية كهربائي[57،58]. ويشابه بعض التصاميم المنطقية منطق دفق كمِّي مغنطيسي منفرد فائق الموصلية[10] Superconducting single flux quantum logic. في هذه الحالة، تمثَّل البتات بوجود أو عدم وجود إلكترونات انفرادية. وتحتوي تصاميم منطقية أخرى على عناصر تعمل مضخاتٍ إلكترونية لنقل الشحنات[59].

وجرى تطوير عاكس منطقي (Inverter) ويشابه عاكس السيموس، ويتكوَّن من ترانزستورَيْ إلكترون منفرد مرتبطين سعوياً. ويساوي ربح الفولتية في هذا العاكس 2.6 عند 25 mK ويبقى أكبر من 1 عند درجات حرارة تصل إلى 140 mK. تُستعمل العواكس بوصفها لبنات بناء أساسية في دارات الـ SET المنطقية وعناصر الذاكرة. وتُصنع بوابتَا نفي القران NAND ونفي الجواز NOR بإدخال تغيرات طفيفة في العاكس. وباستعمال عاكسين يمكن بناء خلية ذاكرة RAM ساكنة.

3.4.11 كاشف موجات ميكروية عالي الحساسية
Ultrasensitive microwave detector

عندما تكون الجزيرة فائقة الموصلية، تتحسَّن مفاعيل العبور النفقي المُساعَد بالفوتونات في الـ SET تحسُّناً كبيراً[43]. ونتيجة لمفعول الندِّية في الجزيرة الفائقة الموصلية، تظهر ذروة ثانوية في المنحنى I-Q_0، وفق المبيَّن في الشكل 12.11.

ويمكن لتلك الذروة أن تكون واضحة بوجود كميات قليلة جداً من الإشعاعات الميكروية لأن كل فوتون مُمتَص يسمح لعدة إلكترونات بعبور المنظومة نفقياً. لذا يكون الــ SET فائق الموصلية كاشف أمواج ميكروية عالي الحساسية لأنه يعمل عمل مبدال ينقله فوتون من حالة تيار صغير إلى حالة تيار كبير.



الشكل 12.11 ترانزستور إلكترون منفرد فائق الموصلية يعمل مبدالاً يُتحكَّم فيه بالفوتون. بالقرب من $Q_0 = 0$، تُوافق قمة التيار الثانوية العبور النفقي للعديد من الإلكترونات حين امتصاص فوتون.

4.4.11 الإلكترونيات المغنطيسية Magneto-electronics

كان هناك الكثير من الاهتمام بدراسة الانتقال التدويمي Spin transport وحركة الإلكترونات في الــ SET ذي الأقطاب المغنطيسية الحديدية[61–62] في السنوات القليلة الأخيرة. وسوف نتحرَّى هنا وصلة مزدوجة يتكوَّن فيها الإلكترودان من مغنطيس حديدي وتتكوَّن الجزيرة من معدن عادي. يمكن استعمال هذه الوصلة النفقية في تحقيق الاصطفاف المغنطيسي الحديدي (تكون مغنطة الإلكترودين متوازية) والاصطفاف المغنطيسي الحديدي المتعاكس (تكون مغنطة الإلكترودين متعاكسة). ويتصف الاصطفاف العكسي في الوصلات الكبيرة نسبياً (التي يمكن إهمال عقبة كولومب فيها) بالأهمية لأن

التيار النفقي يُراكم التدويم في الجزيرة. وفيما يخص منظومات الوصلة المزدوجة النانوية المقاس وذات الأقطاب المغنطيسية الحديدية، تبيَّن بالحساب أن تراكم التدويم الناجم عن العبور النفقي المشترك يضغط عقبة كولومب في التشكيلة المغنطيسية الحديدية ذات الاصطفاف العكسي. وتتحسَّن مقاومة النفق المغنطيسية في منطقة عقبة كولومب كثيراً بواسطة سيرورة العبور النفقي المشترك[65-67]. وهذا ما يرشِّح الـــ SET لصنع تجهيزات إلكترونيات تدويمية جديدة مفيدة في صناعة التسجيل المغنطيسي التي تُنتِج مُحِسات الرأس القارئ وعناصر الذاكرة المغنطيسية.

5.11 الخلاصة Summary

ناقشنا في هذا الفصل آليات انتقال الشحنة في ترانزستورات الإلكترون المنفرد، مع تركيز الاهتمام في الترانزستورات العادية والفائقة الموصلية. وبيَّنا أن الموصلية الفائقة في الجزيرة تؤدي إلى مفاعيل هامة جداً لعدد الإلكترونات الزوجي والفردي حتى ولو كان هناك مليار من إلكترونات النقل في الجزيرة. وتؤدي مفاعيل عبور الإلكترون المنفرد نفقياً دوراً هاماً في التجهيزات ذات الأبعاد الصغيرة جداً، خاصة وأن تصغير التجهيزات مستمر بغرض تحقيق دارات متكاملة عالية الكثافة. ونظراً إلى أن ظواهر الإلكترونات المنفردة التي تدرسها معظم مجموعات البحث تتجلَّى عند درجات حرارة منخفضة، فإن العيب الرئيسي في استعمال الـــ SET في التطبيقات المختلفة هو الحاجة إلى تشغيله عند درجة حرارة منخفضة. لكن ظهور الـــ SET القائم على السليكون الذي يعمل عند درجة حرارة الغرفة[68]، والاستعراض الأخير للدارات المنطقية القائمة على أنابيب وأسلاك الكربون النانوية التي تعمل عند درجة حرارة الغرفة أيضاً[70,69]، والتقدُّم المستمر في التصنيع النانوي لصنع دارات ذات مقاسات أصغر تدل جميعاً على أنه سوف يكون من الممكن الحصول على دارات SET تعمل عند درجات حرارة الغرفة. لذا فإن مستقبل استعمال ترانزستور الإلكترون المنفرد في التطبيقات الصناعية العملية سوف يكون واعداً.

مسائل Questions

1. قدَّمنا في الفصل الأول طاقة المنظومة الحرة لترانزستور الإلكترون المنفرد ذي الانحياز المتناظر. استخرج صيغة لمنظومة الطاقة الحرة في SET ذي انحياز في الحالة العامة؟

2. لقد بيَّنا أن منحنيات التيار–الفولتية I-V عند جميع قيم Q_0 في الـــ SET المتناظر محصورة بين $Q_0 = 0$ (عندما توجد عقبة كولومب مع عتبة فولتية تساوي (e / C_Σ) و $Q_0 = e / 2$ (عندما تظهر خصائص تيار–فولتية خطية عبر مركز الإحداثيات).

أ ــ ما هي القيم الحديّة لــ Q_0 في SET غير متناظر مع $C_1 \neq C_2$.

ب ــ قم بنفس الشيء لــ SET ذي جزيرة فائقة الموصلية؟

3. احسب تغير الطاقة ΔE في الانتقال النفقي من حالة n إلى $n \pm 1$ عبر الوصلة 1 حين الانحياز في الحالة العامة.

4. احسب معدل خروج إلكترون معين نفقياً من جزيرة فائقة الموصلية. *مساعدة:* تُعطى كثافة الحالات على الجزيرة بـــ $D_1(\varepsilon) = \delta(\varepsilon - \Delta)$.

5. بيِّن أنه يمكن التعبير عن التقريب ذي المرتبة العليا لــ N_{eff} بدلالة T عند H = 0 بـــ:

$$N_{\text{eff}} \approx V_I \rho_n(0) \sqrt{2\pi \Delta k_B T} \left[1 + \frac{3}{8} \frac{k_B T}{\Delta} + O\left(\frac{k_B T}{\Delta} \right)^2 \right]$$

حيث $\rho_n(0)$ هي كثافة الحالات في الحالة العادية.

الملحق (أ) معدل عبور الإلكترون المنفرد نفقياً

Appendix A-Single electron Tunneling Rate

بالرجوع إلى الشكل 1.11، لنفترض أن الموصلية فيما بين الإلكترودين الناجمة عن العبور النفقي ضعيفة جداً. ووفقاً لقاعدة فيرمي الذهبية، يُعطى معدل الانتقال من حالة ابتدائية k إلى مجموعة من الحالات النهاية q بـــ[ي]:

$$\Gamma_k = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_q |T_{k,q}|^2 \delta(\varepsilon_k + eV - \varepsilon_q) \tag{25.11}$$

[ي] k و q هما متجها موجة الإلكترون، و ε_k و ε_q هما طاقتَا الإلكترون مقاستان بالنسبة إلى طاقتي فيرمي في الإلكترودين 1 و 2.

يضمن تابع ديراك δ أن الطاقة تنحفظ في عملية العبور النفقي، أي $\varepsilon_q = \varepsilon_k + eV$.
ويمكننا تحويل الجمع على الحالات q إلى تكامل للطاقة ε_q بالتعويض عن كثافة الحالات في الإلكترود 2 المعطاة بـــ $D_2\,(\varepsilon_k+ eV)\;/2$ عند $\varepsilon_k+ eV$، فنحصل على:

$$\Gamma_k = \frac{2\pi}{\hbar}|T|^2\frac{D_2(\varepsilon_k + eV)}{2} \tag{26.11}$$

لاحظ أن كثافة الحالات في الإلكترود 2 تتضمن عامل انحلال التدويم الذي يساوي 2. وتُعبِّر القسمة على 2 عن أنه يمكن العبور نفقياً إلى الحالات التي تتصف بنفس التدويم الأصلي فقط، أي ليس هناك من إمكانية لعكس التدويم. وقد افترضنا أيضاً أن المقدار الوسطي لمصفوفة العبور النفقي $|T|$ مستقل عن شعاعي الموجة k و q، ولذا عن الطاقتين ε_k و ε_q.

وعند التوازن الحراري، يعطى احتمال حالة الإلكترون المشغولة بتابع فيرمي–ديراك:

$$f\,(\varepsilon) = [1 + e^{\beta\varepsilon}]^{-1} \tag{27.11}$$

حيث $\beta = 1/k_BT$. ويساوي احتمال الحالة الشاغرة $1 - f\,(\varepsilon)$. ويمكن للعبور النفقي أن يحصل فقط إذا كانت الحالة الابتدائية مشغولة وكانت الحالة النهائية شاغرة. إذن نحصل بالجمع على جميع الحالات الابتدائية المشغولة ε_k، إضافة إلى العامل $D_1(\varepsilon_k)$ الخاص بكثافة حالات الإلكترود 1، على معدل العبور النفقي من الإلكترود 1 إلى الإلكترود 2:

$$\Gamma_{1\to 2} = \sum_k \frac{2\pi}{\hbar}|T|^2\frac{D_2(\varepsilon_k + eV)}{2}[1 - f(\varepsilon_k + eV)] \tag{28.11}$$

وبالاستعاضة عن الجمع على الحالات الابتدائية k بالتكامل على ε_k، نحصل على:

$$\Gamma_{1\to 2} = \frac{\pi}{\hbar}|T|^2 \int_{-\infty}^{\infty} D_1(\varepsilon) f(\varepsilon) D_2(\varepsilon_k + eV)\,[1 - f(\varepsilon + eV)]d\varepsilon \tag{29.11}$$

ونظراً إلى أن طاقات الانحياز أصغر كثيراً من طاقات فيرمي في الأقطاب العادية، يمكننا افتراض أن كثافة الحالات مستقلة عن الطاقة، أي $D_1(\varepsilon)= D_1$ و $D_2(\varepsilon)= D_2$. حينئذ نحصل على معدل العبور النفقي الأمامي:

$$\Gamma_{1\to 2} = \frac{\pi}{\hbar}|T|^2 D_1 D_2 \int_{-\infty}^{\infty} f(\varepsilon)\,[1 - f(\varepsilon + eV)]d\varepsilon \qquad (30.11)$$

باستعمال المطابقات الرياضية (Mathematical Identities) لدوالي فيرمي:

$$f(\varepsilon)[1 - f(\varepsilon + eV)] = \frac{f(\varepsilon) - f(\varepsilon + eV)}{1 - e^{-\beta eV}} \qquad (31.11)$$

يمكننا التعبير عن المعادلة 30.11 بـــ:

$$\Gamma_{1\to 2} = \frac{eV}{e^2 R_T (1 - e^{-\beta eV})} \qquad (32.11)$$

حيث R_T هي مقاومة نفق الحالة العادية:

$$R_T = \frac{\hbar}{\pi|T|^2 e^2 D_1 D_2} \qquad (33.11)$$

الملحق (ب) اشتقاق طاقة المنظومة الحرة

Appendix B-Derivation of the system free energy

تساوي السعة الكلية المتكوِّنة بين الجزيرة ومحيطها مجموع سعاتها مع الأقطاب الثلاثة[ك]:

$$C_\Sigma = C_1 + C_2 + C_3 \qquad (34.11)$$

ونظراً إلى أن الشحنة مُستَكْمَمة بوحدات من e، تكون الشحنة الكلية في الجزيرة متقطعة (غير مستمرة) دائماً. لكن حين حساب طاقة المنظومة الحرة، سوق نبيِّن أن زيادة فولتية البوابة باستمرار تكافئ حسابياً إضافة شحنة مستمرة إلى الجزيرة. لذا تكون الشحنة الفعالة للجزيرة مستمرة. سوف نستعمل هذه الحقيقة لبيان كيفية استعمال البوابة للتحكُّم في قوة حاجز طاقة الشحن.

لحساب الطاقة الحرة في منظومة ترانزستور الإلكترون المنفرد، نعرِّف n_1 و n_2 بأنهما عدد الإلكترونات التي تنتقل نفقياً أمامياً عبر الوصلتين 1 و 2، ونعرِّف العدد

[ك] السعة الذاتية للجزيرة مهملة عادة لأنها أصغر كثيراً من سعات الوصلتين والبوابة.

الصحيح $n = n_1 - n_2$ بأنه العدد الفائض من الإلكترونات على الجزيرة. وإذا عرَّفنا ϕ بأنها كمون الجزيرة الكهرساكن، حصلنا بعد الأخذ في الحسبان للفولتيات والسعات المعرَّفة في الشكل 3.11 (مع $C_3 = C_g, V_3 = V_g$) على:

$$\sum_{i=1}^{3} C_i(V_i - \phi) = ne \tag{35.11}$$

ومن ذلك يمكننا إيجاد الكمون الكهرساكن للجزيرة:

$$\phi = \frac{\sum_{i=1}^{3} C_i V_i - ne}{C_\Sigma} \tag{36.11}$$

حيث تقاس ϕ بالنسبة إلى نفس المرجع على غرار V_1 و V_2 و V_g. وتعطى الطاقة الكهرساكنة U للمنظومة بجمع طاقات حقول المكثفات الثلاثة. أي:

$$U = \frac{1}{2}\sum_i C_i(V_i - \phi)^2 \tag{37.11}$$

وإذا استعملنا المعادلة 36.11 وعوضنا عن ϕ في المعادلة 37.11، حصلنا بعد بضعة عمليات جبرية على[15]:

$$\begin{aligned} U &= \frac{(-ne)^2}{2C_\Sigma} + \frac{1}{2C_\Sigma}\sum_i \sum_{j>i} C_i C_j (V_i - V_j)^2 \\ &= \frac{(-ne)^2}{2C_\Sigma} + \Lambda \end{aligned} \tag{38.11}$$

حيث Λ هو ثابت مستقل عن n. ونظراً إلى أننا مهتمون فقط بتغيرات طاقة المنظومة الحرة ذات الصلة بأحداث نفقية، لا حاجة إلى معرفة قيمة Λ الدقيقة.

وحين تحرِّي عبور إلكترون نفقياً إلى الجزيرة أو منها، علينا تضمين طاقة الشحن U من المعادلة 37.11، إضافة إلى الشغل المبذول من فولتيات الانحياز. فيساوي الشغل الكلي المبذول من قبل مصادر الفولتية عندما ينتقل إلكترون نفقياً إلى الجزيرة عبر الوصلة j:

$$W_j = e\sum_i \frac{C_i}{C_\Sigma}(V_i - V_j) \tag{39.11}$$

وفي حالة فولتيتيْ انحياز متناظرين، أي $V_1 = -V/2$، و $V_2 = +V/2$، وانتقال إلكترون نفقياً إلى الجزيرة عبر الوصلة 1، يبذل مصدر الفولتية شغلاً يساوي:

$$W_1 = \frac{e}{C_\Sigma}[(C_2 + C_g/2)V + C_g V_g] \tag{40.11}$$

وبالمثل، للوصلة 2، يبذل مصدر الفولتية الشغل:

$$W_2 = -\frac{e}{C_\Sigma}[(C_1 + C_g/2)V - C_g V_g] \tag{41.11}$$

وحينئذ يمكن حساب طاقة المنظومة الحرة بطرح الشغل الذي تبذله مصادر الطاقة من الطاقة الكهرساكنة:

$$F_{\text{sys}}(n_1, n_2) = U - n_1 W_1 + n_2 W_2 \tag{42.11}$$

وبالتعويض من المعادلتين 40.11 و41.11 في المعادلة 42.11، نحصل على:

$$F_{\text{sys}}(n_1, n_2) = \Lambda + \left[\frac{(-ne)^2}{2C_\Sigma} - n\frac{eQ_0}{C_\Sigma}\right] - n_1\frac{e}{C_\Sigma}(C_2 + C_g/2)V - n_2\frac{e}{C_\Sigma}(C_1 + C_g/2)V$$

(43.11)

حيث أدخلنا شحنة البوابة المتولِّدة [ل] $Q_0 = C_g V_g$ التي تتغير باستمرار مقارنة بالشحنة المتقطعة ne التي تنجم عن أحداث نفقية. وإذا عرَّفنا العدد الصحيح $m = n_1 + n_2$ بأنه عدد الإلكترونات الكلي التي انتقلت نفقياً عبر كل من الوصلتين، وبعد إكمال تربيع الحد الموجود بين القوسين في المعادلة 43.11، وجدنا (إضافة إلى ثابت مستقل عن n و m):

$$F_{\text{sys}}(n, m) = \frac{(Q_0 - ne)^2}{2C_\Sigma} - \left[m + n\frac{C_2 - C_1}{C_\Sigma}\right]\frac{eV}{2} \tag{44.11}$$

[ل] عملياً، تُزيح الشوائب العشوائية المشحونة التي تتكوَّن طبيعياً بالقرب من الجزيرة شحنة الاستقطاب بمقدار مستقل عن V_g، ويمكن أن تنزاح أو تتغير على نحو متقطع مع الزمن. ويمكن إلغاء هذا الانزياح بإزاحة صفر فولتية البوابة.

الملحق (ج) فرق الطاقة الحرة الزوجي–الفردي

Appendix C-Even-Odd Free Energy Difference

يحسب فرق الطاقة الحرة الزوجي الفردي F_0 باستعمال الترموديناميك الإحصائي في حالة التوازن. يُعطى تابع التجزئة القانوني الأكبر Z grand canonical partition function لإثارة شبه جسيم على الجزيرة الفائقة الموصلية بـــ:

$$Z = \prod_k (1 + e^{-\beta\xi_k}) \tag{45.11}$$

حيث ξ_k هي طاقة إثارة شبه الجسيم في الحالة k بالنسبة إلى طاقة فيرمي. وعندما يكون المجال المغنطيسي صفراً، يكون:

$$\xi_k = \sqrt{\varepsilon_k^2 + \Delta^2} \tag{46.11}$$

حيث ε_k هي طاقة الإلكترون الواحد في الحالة العادية بالنسبة إلى طاقة فيرمي. ويمكن فصل تابع التجزئة القانوني الأكبر جبرياً إلى حدود مطابقة للعدد الزوجي أو الفردي لإثارات شبه الجسيم:

$$\begin{aligned} Z &= \left(1 + \frac{1}{2!}\sum_k \sum_{l \neq k} e^{-\beta\xi_k} e^{-\beta\xi_l} \ldots\right) \\ &+ \left(\sum_k e^{-\beta\xi_k} + \frac{1}{3!}\sum_k \sum_{l \neq k} \sum_{m \neq k,l} e^{-\beta\xi_k} e^{-\beta\xi_l} e^{-\beta\xi_m} \ldots\right) \\ &= Z_{\text{even}} + Z_{\text{odd}} \end{aligned} \tag{47.11}$$

وإذا كان عدد الإلكترونات على الجزيرة ثابتاً، استُعمل Z_{odd} أو Z_{even} فقط، لأن إثارتَين فقط لشبه الجسيم يمكن أن تتكوَّنا في نفس الوقت. ولا يغيِّر النديِّة سوى الانتقال النفقي لشبه الجسيم من الإلكترودين إلى الجزيرة. لذا يُعرَّف فرق الطاقة الحرة الزوجي الفردي بفرق الطاقة الحرة المحسوب لحالتي النديِّة:

$$F_0 = k_B T \ln\left(\frac{Z_{\text{even}}}{Z_{\text{odd}}}\right) \tag{48.11}$$

تقريب الـ $F_0(T)$ عند درجة الحرارة المنخفضة

عند درجات الحرارة المنخفضة، من النادر أن نجد شبه جسيمات مثارة حرارياً. لذا تطغى الحدود الأولى في Z_{odd} و Z_{even} مؤدية إلى:

$$F_0 \approx -k_B T \ln\left[\sum_k e^{-\beta\xi_k}\right] \tag{49.11}$$

بتطبيق تقريب الاستمرارية واستعمال كثافة حالات شبه الجسيم $\rho_s(\xi)$ التي تتضمن انحلال التدويم، نحصل على:

$$F_0 \approx -k_B T \ln\left[2V_I \int_0^{\infty} \rho_s(\xi) e^{-\beta\xi} d\xi\right] \tag{50.11}$$

حيث V_I هو حجم الجزيرة الفائقة الموصلية، والعامل 2 على الجانب الأيمن هو لاحتساب شبه الجسيمات التي تحقِّق $|k| < k_F$ و $|k| > k_F$. ومن المتوقع أن $F_0(T=0, H) = \Omega_G(H)$، لأن ما تبقى من شبه الجسيم سوف يكون عند أدنى طاقة إثارة عند درجة حرارة الصفر، أي عند الفجوة الطيفية $\Omega_G(H)$، وهي تابع متناقص للمجال المغنطيسي. لذا يكون من المفيد إعادة كتابة المعادلة 50.11 على النحو التالي(م):

$$\begin{aligned} F_0 &\approx -k_B T \ln\left[e^{-\beta\Omega_G} 2V_I \int_{\Omega_G}^{\infty} \rho_s(\xi) e^{-\beta(\xi-\Omega_G)} d\xi\right] \\ &= \Omega_G - k_B T \ln(N_{\text{eff}}) \end{aligned} \tag{51.11}$$

مع

$$N_{\text{eff}} = 2V_I \int_{\Omega_G}^{\infty} \rho_s(\xi) e^{-\beta(\xi-\Omega_G)} d\xi \tag{52.11}$$

ومنها يتضح أن F_0 يقترب من الصفر عند تجاوز درجة الحرارة $\Omega_G/k_B \ln(N_{\text{eff}})$ النقطة $2e$–e.

(م) لاحظ أن اعتماد F_0 و N_{eff} على المجال المغنطيسي يحصل عبر Ω_G و ρ_s. للاطلاع على دراسة اعتماد مفاعيل الندّية على المجال المغنطيسي، راجع المرجع 26.

حساب صيغة عامة لــ $F_0(T)$

عندما تكون T قريبة من T^* أو أعلى منها، يصبح وجود شبه جسيم مثار حرارياً في الجزيرة مهماً. نتيجة لذلك، وبغية حساب فرق الطاقة الحرة الزوجي الفردي بدقة عند درجة الحرارة من هذا القبيل، علينا أخذ حدود المرتبة العالية في المعادلة 47.11 في الحسبان. ولتسهيل الحساب، ننمذج الحالات المثارة شبه المستمرة فوق الفجوة الفائقة الموصلية بمستوى واحد عند الطاقة Ω_G مع انحلال N_{eff}. وحينئذ تُمكِن كتابة مجموع التجزئة الجزئي في المعادلة 45.11 على النحو التالي:

$$Z = (1 + e^{-\beta\Omega_G})^{N_{\text{eff}}} \tag{53.11}$$

ونفترض أن الجزيرة في حالة تماس نفقي ضعيف مع خزان جسيمات عند $V = 0$، بحيث يمكن للجزيرة أن تحتوي إما على عدد زوجي أو فردي من الإلكترونات. وبوضع صيغ يمكن للحدود الزوجية أو الفردية فيها أن تُحذف، يمكننا حينئذ كتابة مجموع التجزئة الجزئي على النحو التالي[36]:

$$Z_{\text{even}} = \frac{[(1 + e^{-\beta\Omega_G})^{N_{\text{eff}}} + (1 - e^{-\beta\Omega_G})^{N_{\text{eff}}}]}{2} \tag{54.11}$$

و

$$Z_{\text{odd}} = \frac{[(1 + e^{-\beta\Omega_G})^{N_{\text{eff}}} - (1 - e^{-\beta\Omega_G})^{N_{\text{eff}}}]}{2} \tag{55.11}$$

وعند هذه النقطة، من المفيد أن نستعمل التقريب التالي:

$$\left(1 + \frac{a}{b}\right)^b \approx e^a \tag{56.11}$$

وهو تقريب صحيح عندما يكون $b >> 1$ و $b >> |a|$. بتطبيق هذه العلاقة، وعندما يكون $e^{-\beta\Omega_G} << 1$ و $N_{\text{eff}} >> 1$ نحصل على:

$$(1 + e^{-\beta\Omega_G})^{N_{\text{eff}}} \approx e^{N_{\text{eff}} e^{-\beta\Omega_G}} \tag{57.11}$$

و

$$(1 - e^{-\beta\Omega_G})^{N_{\text{eff}}} \approx e^{-N_{\text{eff}} e^{-\beta\Omega_G}} \tag{58.11}$$

وبذلك يمكننا كتابة:

$$Z_{\text{even}} \approx \cosh\left(N_{\text{eff}} e^{-\beta\Omega_G}\right) = \cosh\left(\langle N_{\text{qp}}\rangle\right) \tag{59.11}$$

و

$$Z_{\text{odd}} \approx \sinh\left(N_{\text{eff}} e^{-\beta\Omega_G}\right) = \sinh\left(\langle N_{\text{qp}}\rangle\right) \tag{60.11}$$

بتعويض Z_{odd} و Z_{even} في المعادلة 48.11، نحصل على:

$$F_0(T) \approx k_B T \ln[\coth(N_{\text{eff}} e^{-\beta\Omega_G})] = k_B T \ln\left[\coth\langle N_{\text{qp}}\rangle\right] \tag{61.11}$$

وهذه قيمة تتناقص باستمرار مقارِبة الصفر. يمثِّل المقدار $\langle N_{\text{qp}}\rangle$ العدد الوسطي لشبه الجسيمات المثارة حرارياً في الجزيرة الفائقة الموصلية.

References المراجع

1. G. Bergmann, *Physics Reports*: vol. 107 (1984), p. 1.
2. S. Washburn and R. A. Webb, *Advances in Physics*: vol. 35 (1986), p. 375.
3. W. F. Smith, T. S. Tighe, G. C. Spalding, M. Tinkham, and C. J. Lobb, *Physical Review B*: vol. 43 (1991), p. 12267.
4. R. A. Webb, S. Washburn, C. P. Umbach, and R. B. Laibowitz, *Physical Review Letters*: vol. 54, (1985), p. 2696.
5. B. J. van Wees, H. van Houten, C. W. J. Beenakker, J. G. Williamson, L. P. Kouwenhoven, D. van der Marel, and C. T. Foxon, *Physical Review Letters:* vol. 60 (1988), p. 848.
6. P. L. McEuen, E. B. Foxman, U. Meirav, M. A. Kastner, Y. Meir, N. S. Wingreen, and S. J. Wind, *Physical Review Letters:* vol. 66 (1991), 1926.
7. J. Kong, C. Zhou, E. Yenilmez, and H. Dai, *Applied Physics Letters*: vol. 77 (2000), p. 3977.
8. D. C. Ralph, C. T. Black, and M. Tinkham, *Physical Review Letters*: vol. 74 (1995), p. 3241.
9. J. Petta, D. Salinas, and D. C. Ralph, *Applied Physics Letters:* vol. 77 (2000), p. 4419.

10. D. V. Averin and K. K. Likharev, in: B. L. Al’tshuler, P. A. Lee, and R. A. Webb, eds., *Mesoscopic Phenomena in Solids* (Amsterdam: Elsevier, 1991).

11. D. V. Averin and K. K. Likharev, *Journal of Low Temperature Physics*: vol. 62 (1986), p. 345.

12. K. K. Likharev, *IBM Journal of Research and Development*: vol. 32, 144 (1988), p. 144.

13. G.-L. Ingold and Yu. V. Nazarov, in: M. H. Devoret and H. Grabert, eds., *Single Charge Tunneling* (New York: Plenum Press. 1992).

14. D. B. Haviland and L. S. Kuzrnin, *Physical Review Letters:* vol. 67 (1991), p. 2890

15. M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*, 2nd ed. (New York: McGraw-Hill, 1995).

16. D. V. Averin and A. A. Odintsov, *Physics Letters A*: vol. 140 (1989), p. 251.

17. D. V. Averin and Yu. V. Nazarov, in: M. H. Devoret and H. Grabert, eds., *Single Charge Tunneling* (New York: Plenum, 1992).

18. D. V. Averin and Yu. V. Nazarov, *Physical Review Letters:* vol. 65 (1990), p. 2446.

19. L. J. Geerligs, D. V. Averin, and J. E. Mooij, *Physical Review Letters*: vol. 65 (1990), p. 3037.

20. A. F. Andreev, *Soviet Physics – JETP*: vol. 19 (1964), p. 1228.

21. F. W. J. Hekking, L. I. Glazman, K. A. Matveev, and R. I. Shekhter, *Physical Review Letters:* vol. 70 (1993), p. 4138.

22. C. W. J. Beenakker, *Physical* Review *B*: vol. 46 (1992), p. 12841.

23. F. W. J. Hekking and Yu. V. Nazarov, *Physical Review B*: vol. 49 (1994), p. 6847.

24. B. J. van Wees, P. de Vries, P. Magnee, and T. M. Klapwijk, *Physical Review Letters:* vol. 69 (1992), p. 510.

25. A. D. Zaikin, *Physica B*: vol. 203 (1994), p. 255.

26. J. G. Lu, J. M. Hergenrother, and M. Tinkham, *Physical* Review *B*: vol. 53 (1996), p. 3543.

27. T. A. Fulton, P. L. Gammel, D. J. Bishop, and L. N. Dunkleberger, *Physical Review Letters:* vol. 63(1989), p. 1307.

28. A. Maassen van den Brink, G. Schön, and L. J. Geerligs, *Physical Review Letters:* vol. 670 (1991), p. 3030.

29. M. T. Tuominen, J. M. Hergenrother, T. S. Tighe, and M. Tinkham, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity:* vol. 3, no. 1, p. 1972 (1993).

30. S. Pohlen, R. Fitzgerald, and M. Tinkham, *Physica B*, vols. 284-288 (2000).

31. K. K. Likharev and A. B. Zorin, *Journal of Low Temperature Physics:* vol. 59 (1985), p. 347.

32. P. J. Siemens and A. S. Jensen, *Elements of Nuclei* (California: Addison-Wesley, 1987), chap. 6.

33. W. P. Halperin, *Reviews of Modern Physics*: vol. 58 (1986), p. 533.

34. D. V. Averin and Yu. V. Nazarov, *Physical Review Letters:* vol. 69 (1992), p. 1993.

35. M. T. Tuorninen, J. M. Hergenrother, T. S. Tighe, and M. Tinkham, *Physical Review Letters:* vol. 69 (1992), p. 1997.

36. M. Tinkham, J. M. Hergenrother, and J. G. Lu, *Physical Review B*: vol. 51 (1995), p. 12649.

37. G. Schön and A. D. Zaikin, *Europhysics Letters*: vol. 26 (1994), p. 695.

38. J. M. Hergenrother, M. T. Tuominen, J. G. Lu, D. C. Ralph, and M. Tinkham, *Physica B:* vol. 203, (1994), p. 327.

39. M. T. Tuominen, J. M. Hergenrother, T. S. Tlghe, and M. Tinkham, *Physical Review B*: vol. 47 (1993), p. 11599.

40. G. J. Dolan, *Applied Physics Letters*: vol. 31 (1997), p. 337.

41. G. Johansson, P. Delsing, K. Bladh, D. Gunnarsson, T. Duty, A. Kack, G. Wendin, and A. Aassime, Proceedings of NATO ARW “Quantum Noise in Mesoscopic Physics”, 8 October 2002.

42. M. Schulz, *Nature*: vol. 399 (1999), p. 729.

43. J. M. Hergenrother, J. G. Lu, M. T. Tuorninen, D. C. Ralph, and M. Tinkham, *Physical Review B*: vol. 51 (1995), p. 9407.

44. V. A. Krupenin, D. E. Presnov, A. B. Zorin, and J. Niemeyer, *Journal of Low Temperature Physics:* vol. 118 (2000), p. 287.

45. D. Berman, N. B. Zhitenev, R. C. Ashoori, H. I. Smith, and M. R. Melloch, *Journal of Vacuum Science and Technology B*: vol. 15 (1997), p. 2844.

46. C. T. Black, D. C. Ralph, and M. Tinkham, *Physical Review Letters:* vol. 76 (1996), p. 688.

47. M. J. Yoo, T. A. Fulton, J. F. Hess, R. L. Willett, L. N. Dunkleberger, R. J. Chichester, L. N. Pfeiffer, K. W. West, *Science*: vol. 276 (1997), p. 579.

48. L. J. Geerligs, V. F. Anderegg, P. A. M. Holweg, J. E. Mooij, H. Pothier, D. Esteve, C. Urbina, and M. H. Devoret, *Physical Review Letters:* vol. 64 (1990), p. 2691.

49. H. Pothier, P. Lafarge, C. Urbina, D. Esteve, and M. H. Devoret, *Europhysics Letters*: vol. 17, (1992), p. 249.

50. L. P. Kouwenhoven, A. T. Johnson, N. C. van der Vaart, and C. J. P. M. Harmans, *Physical Review Letters:* vol. 67 (1991), p. 1626.

51. L. J. Geerligs, S. M. Verbrugh, P. Hadley, J. E. Mooij, H. Pothier, P. Lafarge, C. Urbina, D. Esteve, and M. H. Devoret, *Zeitschrift fur Physik B*: vol. 85 (1991), p. 349.

52. M. W. Keller, J. M. Martinis, N. M. Zimmerman, and A. H. Steinbach, *Applied Physics Letters:* vol. 69 (1996), p. 1804.

53. A. N. Korotkov, *Journal of Applied Physics*: vol. 92 (2002), 7291.

54. K. K. Likharev and A. N. Korotkov, *VLSI Design*: vol. 6 (1998), p. 341.

55. A. N. Korotkov, "Coulomb Blockade and Digital Single-Electron Devices," in: J. Jortner and M. A. Ratner, eds., *Molecular Electronics* (Oxford: Blackwell, 1997), pp. 157-189; A. N. Korotkov, Single-electron logic and memory devices, *International Journal of Electronics*: vol. 86, (1999), pp. 511-547.

56. L. Guo, E. Leobandung, and S. Y. Chou, *Science*: vol. 275 (1997), p. 649.

57. N. Yoshikawa, Y. Jinguu, J. Ishibashi, and M. Sugahara, *Japanese Journal of Applied Physics*: vol. 35 (1996), p. 1140.

58. A. N. Korotkov, R. H. Chen, and K. K. Likharev, *Journal of Applied Physics*: vol. 78 (1995), p. 2520.

59. M. G. Ancona, *Journal of Applied Physics:* vol. 79 (1996), p. 526.

60. C. P. Heij, P. Hadley, and J. E. Mooij, *Applied Physics Letters*: vol. 78 (2001), p. 1140.

61. Y. Ootuka, R. Matsuda, K. Ono, and J. Shimada, *Physica B*: vol. 280 (2000), p. 394.

62. J. Barnas, J. Martinek, G. Machalek, B. R. Bulka, and A. Fert, *Physical Review B*: vol. 62 (2000). p. 12363.

63. H. Imamura, Y. Utsumi, and H. Ebisawa, *Physical Review B*: vol. 66 (2002), 054503.

64. S. Takahashi, T. Yamashita, H. Imamura, and S. Maekawa, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*: vol. 240 (2001), p. 100.

65. H. Imamura, S. Takahashi, and S. Maekawa, *Physical Review B*: vol. 59 (1999), p. 6017.

66. A. Brataas, Yu. V. Nazarov, J. Inoue, and G. E. W. Bauer, *Physical Review B*: vol. 59 (1999), p. 93.

67. J. Martinek, J. Barnas, S. Maekawa, H. Schoeller, and G. Schön, *Physical Review B*: vol. 66, (2002), 014402.

68. Y. Takahashi, M. Nagase, H. Namatsu, K. Kurihara, K. Iwdate, Y. Nakajima, S. Horiguchi, K. Murase, and M. Tabe, *Electronics Letters*: vol. 31, no. 2 (1995), p. 136.

69. Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, L. Lauhon, K. Kim, and C. M. Lieber, Science: vol. 294 (2001), p. 1313.

70. A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, C. Dekker, *Science*: vol. 294 (2001), p. 1317.

71. E. Merzbacher, *Quantum Mechanics* (New York: John Wiley and Sons, 1970).

72. J. M. Hergenrother, Ph.D. Thesis, Harvard University, 1995).

IV

التقانة النانوية
في المنظومات المغنطيسية

Nanotechnology in Magnetic Systems

الفصل الثاني عشر

بنى نانوية نصف موصلة للحوسبة الكمومية

Semiconductor Nanostructures for Quantum Computation

ميكائيل فلاتي(*)

قسم الفيزياء وعلم الفضاء والبصريات ومركز التقانة، جامعة آيوا، مدينة آيوا.

1.12 بُنى نانوية للحوسبة الكمومية

Nanostructures for quantum computation

بلغت الحواسيب درجة عالية من التطور والتعقيد، وانتشرت في جميع مظاهر الأنشطة الإنسانية تقريباً. ومن الحكمة طرح السؤال: ما هو نوع الحوسبة الجديد الذي يمكنه التفوق على الحوسبة الحالية. خلال العقد الأخير، جرت صياغة مبررات تمهِّد لـــ "حواسيب كمومية" مفترَضة خطوة بخطوة، منها تطوير خوارزميات (Algorithms) كمومية، ووضع إجراءات لتصحيح الأخطاء الكمومية، وتحديد سيرورات فيزيائية نموذجية يمكن استعمالها في حاسوب كمومي (Quantum computer) فعلي. وتبدو خصائص التدويم الإلكتروني والنووي في بنى أنصاف الموصلات النانوية الآن مناسبة جداً للاستعمال في الحواسيب الكمومية. فالتحكُّم في خصائص تدويم إفرادي يشابه المسائل المركزية في نظرية القياس الكمومية، ويحتاج من الناحية العملية إلى بنى نانوية التصنيع يمكن للتدويم أن يتموضع فيها ويُعالَج ضمنها.

(*) Michael E. Flatté, Department of Physics and Astronomy and Optical Science and Technology Center, The University of Iowa, Lowa City, IA.

سوف نستهل هذا الفصل بعرض الخصائص المرغوب فيها في الحواسيب الكمومية، وذلك لتعليل الجهود الكبيرة اللازمة لبنائها. ثم ننتقل إلى المتطلبات الفيزيائية لمنظومات الحوسبة الكمومية، وإلى دور علم النانو في تحقيق هذه المتطلبات. وبعدئذ نلتفت إلى خصائص التدويم، ونَصِف الطرائق الفيزيائية الممكنة لتحقيق عناصر الحوسبة الكمومية. ويتضمن ذلك المعلومات التي تُخزَن على شكل "بتات كمومية" أو"كيوبتات qbits"، إضافة إلى معالجة هذه المعلومات الكمومية باستعمال "البوابات الكمومية". ويحتوي المقطعان الأخيران من هذا الفصل على اقتراحين كاملين نسبياً يقومان على حصر (Confinement) تدويم الكيوبت في منظومات نانوية البنية. يركِّز الأول الاهتمام في تدويم الإلكترون في النقاط الكمومية، ويتطرَّق الآخر إلى التدويم النووي في ذرات الفوسفور المضمَّنة في السليكون. وبرغم أن التطبيقات التجارية للحوسبة الكمومية ما زالت بعيدة عن أرض الواقع، ويمكن أن تختلف كثيراً عن كلتا البنيتين المقترحتين، فإن وصفهما سوف يساعد على توضيح ما يمكن توقعه من بنيان حاسوبي كمومي كلياً.

2.12 خوارزميات الحوسبة الكمومية

Quantum computation algorithms

برغم النجاح الهائل لتقانة الحواسيب الحالية، فإن ثمة مسائل معرَّفة تماماً وذات أهمية كبرى مستحيلة أو صعبة الحل بواسطتها عملياً. والعديد منها يتعلق مباشرة بتعمية معلومات الاتصالات لأغراض حماية المبادلات المالية، أو لأغراض الأمن الوطني، لأن الكثير من خوارزميات التعمية يقوم على مسائل رياضية صعبة الحل. ومن تلك المسائل مسألتان لم يمكن حلهما حتى الآن بالخوارزميات المعروفة، هما تحليل الأعداد الكبيرة إلى عوامل أولية وإيجاد عنصر في لائحة غير مرتبة. تزداد مدة حساب خوارزميات التحليل إلى عوامل أولية المعروفة حالياً أسِّياً مع عدد أرقام (Digits) العدد المرغوب في تحليله. أما إيجاد عنصر في لائحة غير مرتبة فيتطلب فحص نصف عناصر اللائحة وسطياً.

لقد مثَّل مقترح شور Shor الذي يتضمن خوارزمية تحليل أعداد كبيرة إلى عوامل أولية ضمن زمن كثير حدودي[*] (Polynomial time) في عام 1944 أول تطبيق ممكن ذا

[*] بافتراض أن عدد أرقام العدد المرغوب في تحليله يساوي n، وأن a ثابت، نقول إن المدة t اللازمة للتحليل تكون أسِّية إذا كانت $t \approx a^n$، وكثير حدودية إذا كانت $t \approx n^a$ (المترجم).

أهمية للحوسبة الكمومية. وأمكن لخوارزمية غروفر Grover، المقترحة في عام 1997، أن تجد عنصراً في لائحة غير مرتبة بفحص عدد من العناصر يساوي وسطياً الجذر التربيعي لعددها الكلي. ويستغل كل من هاتين الخوارزميتين ميزة مفتاحية من علم الميكانيك الكمومي، هي مبدأ التراكب الكمومي (Quantum principle of superposition). واقتُرحت فيما بعد أشكال مختلفة لهاتين الخوارزميتين، وبرغم عدم ظهور خوارزميات أخرى جديدة بنفس العمومية، ما زال الكثيرون متفائلين باكتشاف خوارزميات جديدة مهمة.

يمكن لمقارنة خصائص الحواسيب الكمومية بخصائص الحواسيب العادية أن توضح بعض التحديات التي تواجه الحواسيب الكمومية والفرص التي تنتظرها. لذا نُدرج فيما يلي ملخصاً للتشابهات والاختلافات فيما بين الحواسيب الكمومية والعادية. يتألف الحاسوب العادي من حيث الجوهر من آلة تأخذ معلومة مرمَّزة بمجموعة من البتات التي يأخذ كل منها إحدى القيمتين "0" أو "1"، وتعالجها بطريقة محددة بناء على قيم بتات أخرى. أما قواعد المعالجة فهي الخوارزمية. طبعاً، تعتمد جميع الحواسيب العادية العملية على الميكانيك الكمومي، من حيث إن مكوناتها مصنوعة من أنصاف موصلات، كي تعمل على نحو صحيح. أما عبارة "الحاسوب الكمومي" فتأخذ هنا معنى دقيقاً ينطوي على قابلية المعالجة المترابطة لمعلومات الميكانيك الكمومي. فالبت الكمومية، وهي عنصر المعلومات الكمومية في الحاسوب الكمومي، هي التراكب الخطي لحالتين مميِّزتين "تقريبيتين" (Eigenstates) تُرمَّزان بـــ $|0>$ و $|1>$. ونقول حالتين "تقريبيتين" لأنه إذا كانتا دقيقتين استمر تراكب المنظومة الخطي البدائي إلى الأبد. ويمكن للكيوبت أن تكون في أي تراكب خطي للحالتين التي توافقان الدالة الموجية $\phi = \alpha\,|0> + \beta\,|1>$، حيث $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$. ومن حيث المبدأ، تحتوي الكيوبت على معلومات تفوق كثيراً تلك التي تحتوي عليها البت العادية، إلا أن محدوديات القياس الكمومي تمنع الوصول إليها جميعاً. أما المعالجة المترابطة (Coherent) لهذه الكيوبتات وفقاً لخوارزمية معينة فتمثِّل "الحوسبة الكمومية".

3.12 التراكب والتوازي الكمومي
Superposition and quantum parallelism

لفهم كيف يمكن لمبدأ التراكب (Superposition) أن يساعد على حل المسائل، نفترض أن بتا كمومية، ϕ، موجودة في حالة التراكب $\alpha\,|0> + \beta\,|1>$. تخيَّل الآن دالة لمتغيِّر واحد، $F(\phi)$، حيث ϕ هي البت الكمومية. أما نتيجةُ تطبيق الدالة على هذه البت الكمومية فهي بت خرج يمكن أن تكون (مثلاً):

$$\alpha \exp[i\pi F(0)]\,|0> + \beta \exp[i\pi F(1)]\,|1>$$

يحتوي خرج الدالة المطبَّق مرة *واحدة* على هذه البت الكمومية على قيمة هذه الدالة عند كلتا قيمتي الدخل الممكنتين. ويمكن توسيع مبدأ التراكب هذا ليشتمل على دخل مكون من n بت كمومية في حالة تراكب من النوع المذكور آنفاً مع $\alpha = \beta = 1/2^{(1/2)}$. يوافق هذا التراكب دخلاً يأخذ قيماً تقع بين 0 و 2^n-1. وهذا يُري أن هذا التوازي الهائل يجب أن يوفر تسريعاً هائلاً لحسابات متنوعة. لكن الطبيعة ليست بذلك الكرم.

فوفقاً لنظرية القياس الكمومي، لا يمكن قياس سوى جزء محدود من المعلومات المحتواة في البت الكمومية. أما بقية المعلومات فتفقد في عملية القياس إلى الأبد. فببساطة، يمكن قياس تراكب البت الكمومي ذات تراكب معين $\gamma\,|0> + \delta\,|1>$، لكن ذلك يعني أن واحداً من بين الموسِطين اللذين يصفان منظومة الحالتين سوف يضيع إلى الأبد. يُضاف إلى ذلك أن عملية القياس هي سيرورة احتمالية، لذا، وما لم تكن الكيوبت في التراكب $\gamma\,|0> + \delta\,|1>$، أو متعامدة معه، فإنه لا يمكن توقُّع نتيجة قياسها (ومن ثمَّ نتيجة الخوارزمية) حتى لو كانت الحالة الابتدائية معروفة كلياً. وهذا يعني أنه تجب إعادة إجراء الحساب عدة مرات، أو يجب بناء خوارزمية تضع المعلومات المرغوب فيها في حالة مميِّزة للمنظومة النهائية.

إذن ما الفائدة من هذا التوازي الكمومي إذا لم يكن من الممكن استعماله بالكامل؟ إنه يسمح بتداولٍ للمعلومات من الصعب تحقيقه بكفاءة في الحوسبة العادية. خُذْ مثلاً قطعة نقد معدنية ذات وجهين يمكن لكل منهما أن يحمل صورة أو كتابة. لتحديد إنْ كانت القطعة "سليمة"، بمعنى أن أحد وجهيها يحمل صورة، والآخر يحمل كتابة، أم "زائفة"، بمعنى أن كلا الوجهين يحملان صورة أو كتابة، تجب معاينة كلا الوجهين عادة. إلا أن عملية القياس هذه تكون غير مجدية إذا كنت تريد أن تعرف أن القطعة سليمة فقط. فإضافة إلى هذه المعلومة، أنت تعرف أيضاً من المعاينة وجه الصورة ووجه الكتابة في القطعة السليمة، وتعرف إن كان وجهَا القطعة الزائفة يحملان صورة أم كتابة. لكنك تُهمِل كل تلك المعلومات. أما في العالم الكمومي، فمن الممكن تحديد إنْ كانت قطعة النقد صحيحة من دون النظر إلى كلا الوجهين، بعملية فحص واحدة. هنا تقوم بعملية قياس واحدة هي تراكب مترابط لفحص أحد الوجهين مع فحص الوجه الآخر. تسمى هذه الطريقة بخوارزمية دويتش جوسزا Deutch-Josza، وتُستعمل فيها بت الخرج المذكورة آنفاً. فإذا كان F يساوي 1 في حالة وجه الصورة، و 0 في حالة وجه الكتابة، وكان $\alpha = \beta = 1/2^{(1/2)}$، كانت بت الخرج في حالة قطعة النقد السليمة (بعد إهمال عامل طور غير مهم):

$$(|0\rangle - |1\rangle) / 2^{(½)}$$

وفي حالة القطعة الزائفة:

$$(|0\rangle + |1\rangle) / 2^{(½)}$$

ويساوي تداخل (Overlap) النتيجة الأولى مع $(|0\rangle + |1\rangle) / 2^{(½)}$ الصفر، ويساوي تداخل النتيجة الثانية الواحد. إن استخلاص المعلومات المرغوب فيها يحصل بكفاءة من خلال القياس المترابط. وهي نفس الكفاءة الحاصلة لدى استعمال خوارزميتَيْ غروفر وشور، برغم أن عملية الحساب في هاتين الخوارزميتين اللتين هما أكثر تعقيداً يجب أن تُجرى عدة مرات في جميع الأحوال.

4.12 متطلبات تحقيق الحواسيب الكمومية

Requirements for physical realizations of quantum computers

تُعتبر خوارزميات الحواسيب الكمومية، التي هي أسرع كثيراً من خوارزميات الحواسيب العادية، أفكاراً تجريدية جميلة، لكن هل من الممكن صنع حاسوب كمومي حقيقي؟ لم يُصنع حتى الآن سوى بضعة حواسيب كمومية صغيرة تُستعمل فيها 5 كيوبتات فقط، وثمة حاجة إلى بذل جهود حثيثة كي تصبح الحواسيب الكمومية الكبيرة ممكنة. أما عدد الكيوبتات اللازمة لحاسوب كمومي مفيد فهو صغير إلى درجة مفاجئة، فنحو 10^3-10^5 كيوبت فقط تكفي لتنفيذ خوارزمية التحليل إلى عوامل أولية لعدد أكبر مما هو عملي لحاسوب عادي. لقد ميَّز دي فِنسِنزو DiVincenzo خمسة متطلبات أساسية لتحقيق الحاسوب الكمومي، هي:

(1) تمثيل فيزيائي جيد التعريف للبت الكمومي الذي يمكن تضمينه في بنيان موسَّع.

(2) المقدرة على تحديد الحالات الابتدائية للكيوبتات حين إقلاع الحاسوب الكمومي، بالانطلاق من حالة ابتدائية من قبيل $|000000000....0000\rangle$ على سبيل المثال.

(3) مُدَد عدم ترابط (Decoherence) طويلة (بالنسبة إلى أزمنة استجابة البوابات).

(4) مجموعة بوابات كمومية "عامة" تمكِّن من تنفيذ أي عملية كمومية تتضمن مجموعة من البتات الكمومية.

(5) إمكان قياس بتات كمومية معينة.

وفيما يلي بعض الإيضاحات لهذه المتطلبات الخمسة. المقصود بالبنيان الموسَّع طريقة أو استراتيجية لتكوين عدد كبير نسبياً من البتات الكمومية (بضع مئات مثلاً) وتأمين البوابات الكمومية التي تمكِّن من إجراء العمليات الحسابية موضوع الاهتمام. أما عدم الترابط المذكور في المتطلب (3) فيمثِّل مشكلة أساسية للحواسيب الكمومية غير موجودة في الحواسيب الرقمية العادية. فالحاسوب الكمومي هو حاسوب تناظري Analog من حيث الجوهر، لكن مع إمكانات توازٍ أكثر كثيراً من تلك الممكنة في الحاسوب التناظري العادي. وفي الحاسوب الرقمي العادي يقابل الـ "1"و الـ"0" عادة فولتيتين كهربائيتين مختلفتين. ويمكن للتقلبات في الفولتيتين المقابلتين لهاتين القيمتين أن تُصحَّح باستعمال عتبة بينهما. وعندما يحصل ذلك التصحيح، يمكن صنع نسخة من تلك البت. أي إن تصحيح الخطأ عملية ممكنة، وإنْ كان من الضروري استعمال تقنيات متطوِّرة جداً في حالات (كالاتصالات مثلاً) حيث تتدنَّى جودة الإشارة الموافقة لقيمة بت معينة إلى حد تجتاز عنده تلك العتبة.

أما البتات الكمومية، فلا يمكن نسخها من حيث المبدأ بسبب عدم إمكان قياس جميع موسطات التراكب الخطي للحالتين المكوِّنتين للبت الكمومية. وأما تصحيح الأخطاء هنا فهو عملية أشد تعقيداً في أساسها. وبرغم من هذه التعقيدات، فقد جرى تصميم خوارزميات تصحيح أخطاء يمكن أن تتحكَّم في عدم الترابط بقدر كاف لأداء حسابات ذات طول اعتباطي إذا أمكن جعل احتمال خطأ البت الكمومية أقل من واحد لكل مليون عملية بوابة (تقريباً).

الجدول 1.12 دخلاَ وخرج دارة الجواز المقصور XOR

البت الأولى	البت الثانية	الخرج
0	0	0
1	0	1
0	1	1
1	1	0

والمتطلب (4) ضروري لكل من الحواسيب العادية والكمومية. وقد بيَّن تحرِّي خصائص الحواسيب العادية أن عملية الجواز المقصور XOR هي عملية "عامة" بمعنى أنه يمكن بناء جميع الخوارزميات العادية من عملية XOR لبتَّين. يُري الجدول 1.12 جدول الحقيقة (Truth table) لعملية الجواز المقصور العادية. أما في الحالة الكمومية،

فيمكن اعتبار خوارزمية الحاسوب الكمومي مصفوفة تربط حالة ابتدائية i لـــ n بت كمومية مع حالة انتهائية f لـــ n بت كمومية. ورياضياً، تمثّل العملية بـــ $f = A\,i$، حيث A هي مصفوفة عقدية مكوَّنة من $n \times n$ عنصرا يجب أن تكون واحدية (Unitary) (AA^* هي مصفوفة المطابَقة أو المصفوفة المحايدة Identity Matrix). وباستعمال القواعد التي تحكُم المصفوفات الواحدية يمكن البرهان على أنه يمكن تكوين مصفوفة واحدية عامة بسلسلة من عمليات"كيوبت واحدة"، حيث يجري تحويل واحدة من الكيوبتات وفقاً للقاعدة:

$$A\,|0> + \beta\,|1> \Rightarrow \gamma\,|0> + \delta\,|1>$$

مع عمليات XOR كمومية لكيوبتين اثنتين. وبغية تحقيق عملية XOR كمومية، يجب بناء عملية واحدية بين بتات الدخل وبتات الخرج. ويبيِّن الجدول 2.12 إحدى الإمكانات لفعل ذلك. في هذا الجدول، تمثِّل البت الأولى في الخرج بتا"مهملة"، لا أهمية لها باستثناء الحفاظ على الطبيعة الواحدية للتحويل. والبت الثانية هي ناتج عملية الـــ XOR. وقد بيَّنت دراسة متقدمة لمجموعة"عامة"من البوابات الكمومية أنه حتى من دون عمليات الكيوبت الواحدة، يمكن بناء أي خوارزميات حساب كمومية من عملية XOR كمومية فقط. ويمكن أيضاً بناء خوارزميات ذات عدد من العمليات أقل كثيراً إذا استُعملت عمليات كيوبتات إفرادية أيضاً.

الجدول 2.12 دخلا وخرج بوابة جواز مقصور كمومية

البت الأولى	البت الثانية		بت الخرج
$\|0>$	$\|0>$	$\Rightarrow$	$\|00>$
$\|1>$	$\|0>$	$\Rightarrow$	$\|11>$
$\|0>$	$\|1>$	$\Rightarrow$	$\|01>$
$\|1>$	$\|1>$	$\Rightarrow$	$\|10>$

5.12 استعمال التدويم في بناء الكيوبت

Spin as a Physical Realization of a Qubit

يُعتبر الجسيم الذي يساوي تدويمه ½ تمثيلاً طبيعياً للبت الكمومية. فالحالتان $|0>$ و $|1>$ توافقان حالتي تدويم–علوي (Spin-up) وتدويم–سفلي (Spin-down) على طول

محور معين (نسميه المحور z، على سبيل المثال). يمكن بناء مصفوفة واحدية عامة تربط بين تشكيلتين ابتدائية وانتهائية لــ n بت كمومية باستعمال ديناميك قائم على التدويم. ويمكن بناء مصفوفة واحدية عامة من الهاملتوني الكمومي وفقاً للعبارة العامة التالية:

$$A = \exp\left[-(2\pi\, i/h)\int H(t)dt\right]$$

إذن، يمكن تحقيق عملية كيوبت واحدة أو كيوبتين اثنتين ببناء الهاملتوني الفيزيائي الملائم للكيوبتات الفيزيائية المختارة. وتوافِق عملية معالجة كيوبت واحدة أو اثنتين إيجاد حالة فيزيائية يوجد فيها فرق طاقة بين حالتين أو أكثر.

على سبيل المثال، ثمة تنفيذ فيزيائي بسيط مباشر لعملية كيوبت واحدة عندما تكون الكيوبت تدويماً واحداً. فالمجال المغنطيسي B الموجَّه على طول المحور z والمطبَّق على جسيم تدويمه يساوي ½ سوف يجعل طاقة حالة التدويم–العلوي $|0>$ تختلف عن تلك التي للتدويم–السفلي $|1>$ بمقدار $-2\pi g S\mu_B B/h$، حيث g هو ما يسمى بالعامل-g، وh هو ثابت بلانك، وμ_B هو مغنتون بور Bohr Magneton. وفارق الطاقة هذا، حينما يُسمح له بالوجود مدة T، سوف يولِّد فرق طور بين α و β مقداره $-gS\mu_B TB$. وهذا يُعتبر مثالاً لتحويل كيوبت واحدة، حيث $\gamma = \alpha$ و $\delta = \beta \exp(i\, 2\pi g S\mu_B TB/h)$. على سبيل المثال، في حالة تدويم متجه على طول المحور x، وموافق لــ $(|0>+|1>)/2^{½}$، وإذا كان $2\pi g S\mu_B TB/h = \pi$، فإن اتجاه التدويم ينقلب من $x+$ إلى $x-$، موافقاً $(|0>-|1>)/2^{½}$. ويمكن تحقيق جميع عمليات الكيوبت الإفرادية الممكنة بتطبيق مجال مغنطيسي على طول محور عام.

تتطلب عملية الــ XOR الكمومية آليات أكثر إلى حد ما، وسلسلة من العمليات المعقدة نسبياً. لذا، بدلاً من وصف الــ XOR الكمومية بالتفصيل، سوف نستقصي كيف يمكن تحقيق عملية من هذا القبيل. تخيل كيوبتين يقرن بينهما تدويمان، ويمكن وصفهما بواسطة هاملتوني هايزنبرغ (Heisenberg Hamiltonian):

$$H = J(t)S_1 \cdot S_2$$

يبين الجدول 3.12 الحالتين المميِّزتين (Eigenstates) لمنظومة تدويمين تتصف بهذا الهاملتوني. لاحظ أن حالات الكيوبتات الإفرادية ليست حالات مميِّزة لهاملتوني هايزنبرغ المذكور.

الجدول 3.12 شكل الحالتين المميِّزتين لمنظومة كيوبتين اثنتين مع هاملتوني هايزنبرغ

الحالة المميِّزة	الطاقة	التدويم الكلي
$\|00>$	$J(t)$	1
$(\|01>+\|10>)/2^{½}$	$J(t)$	1
$\|11>$	$J(t)$	1
$(\|01>-\|10>)/2^{½}$	0	0

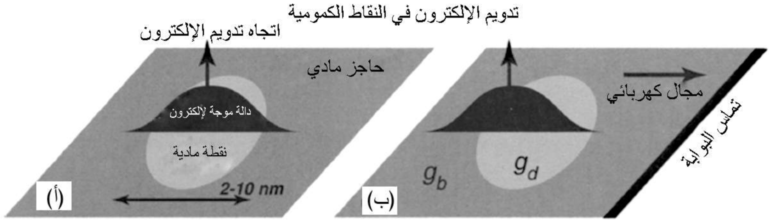
إذا بدأت بحالة ابتدائية $|01>$ وسمحت بـــ $\int J(T)dt = \pi$ ، كانت الحالة الناتجة $|10>$. تدعى هذه العملية بالـــ"مبادلة"swap، لأنها تبادل قيمة الكيوبت الأولى بقيمة الكيوبت الثانية. وتتألف عملية الـــ XOR الكمومية من عمليات الكيوبت الإفرادية المذكورة آنفا، إضافة إلى عمليتين فيهما $\int J(T)dt = \pi/2$.

6.12 الحوسبة الكمومية بتدويمات إلكترونات في نقطة كمومية

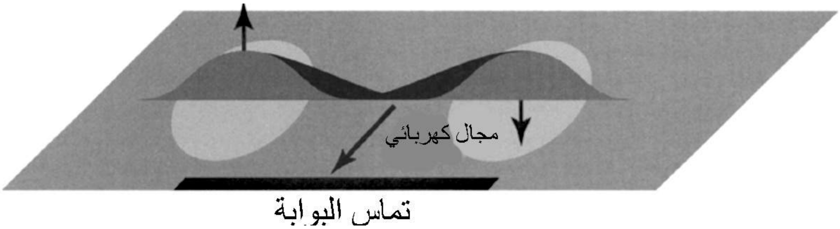
Quantum computation with electronspins in quantum dots

يجب أن يكون قد أصبح من الجلي الآن أن الحصول على تدويمات إفرادية معزولة مستقرة، مع المقدرة على تطبيق حقول مغنطيسية على تدويم واحد منها فقط، وعلى قرن أزواج من التدويم قرناً متحكَّماً فيه، لا يمكن حتى التفكير به من دون بنى نانوية. يتضمن مقترح لحاسوب كمومي، طرحه لُسّ Loss ودي فنسنزو، أنه يمكن استعمال تدويمات إلكترونات، في نقاط كمومية نصف موصلة، بتات كمومية. والنقاط الكمومية هي مناطق صغيرة من نصف موصل (بلورات نانوية) مضمَّنة في مضيف. والطاقة اللازمة لإلكترون لكي يمكث في البلورة النانوية أقل من الطاقة اللازمة لمكوثه في المادة المحيطة. لذا تحصر النقطة الكمومية، التي يقع قطرها بين 2 و 10 nm، الإلكترون داخلها. توجد في الفصول الأخرى من هذا الكتاب تفاصيل أكثر عن الخصائص البصرية والإلكترونية للنقاط الكمومية. لكن فيما يخص أغراضنا هنا، إذا مُلِئت البلورة المضيفة بعدد كافٍ من حوامل الشحنة، أمكن لكل نقطة كمومية أن تحتوي على إلكترون واحد مقيَّد ضمنها. ويمكن لفاصل الطاقة بين الطاقة الدنيا للإلكترون في النقطة وأول حالة مثارة أن يتجاوز 50 meV، وهذا يعني أن مستوى الطاقة الدنيا فقط هو المشغول حتى لو

وصلت درجة الحرارة إلى درجة حرارة الغرفة. وتتصف حالات الإلكترون في هذه النقاط بالتفكُّك أو الانحلال المزدوج، ولذا توافق حالتَا الكيوبت حالتي التدويم العلوي والتدويم السفلي لإلكترون نقل في الحالة الدنيا للنقطة.



الشكل 1.12 (أ) مخطط توضيحي لنقطة كمومية مضمَّنة في مضيف. إن دالة موجة الإلكترون محصورة بمعظمها في مادة النقطة، لكنها تنفذ إلى مادة المضيف (الحاجز). (ب) بتطبيق مجال كهربائي تتغير دالة موجة حالة النقطة، من حيث المطال ومنطقة الحاجز، ويؤدي ذلك إلى اعتمادٍ للعامل *g* على المجال الكهربائي الذي يمكن استعماله لتدوير تدويم الإلكترون بالنسبة إلى التدويم في النقاط الأخرى.



الشكل 2.12 لا تتراكب الدوالي الموجية في النقاط المختلفة (اللون الرمادي الغامق) كثيراً معظم الوقت. وعند تطبيق مجال كهربائي يزداد تسرب الدوالي الموجية (اللون الأسود) إلى منطقة الحاجز وتتداخل. وهذا يؤدي إلى تأثير متبادل بين تدويمات النقاط، موفِّراً هاملتوني هايزنبرغ [$J(t)$] قابل للتحكُّم فيه.

لكن تطبيق مجال مغنطيسي على نقطة كمومية واحدة فقط بغية تنفيذ عملية كيوبت إفرادية يمثِّل تحدياً كبيراً. لقد اقتُرحت لذلك عدة أفكار ذكية، ومن ضمنها استعمال عمليات XOR كمومية فقط (من قبيل تلك التي يمكن تنفيذها وفقاً لما ذُكر آنفاً)، أو تطبيق مجال مغنطيسي متجانس على جميع النقاط مع تغيير قرْن تدويمات الإلكترونات الإفرادية بالمجال المغنطيسي. ويحصل تغيُّر اتجاه محور التدويم (Spin precession) في مجال مغنطيسي بتردد يساوي $gS\mu_B B/h$. ويعتمد العامل *g* الذي يدخل في هذه المعادلة لعملية كيوبت منفردة على التأثير المتبادل بين التدويم والمدار ضمن مادة معينة، ويختلف في

النقطة الكمومية عنه في المضيف. وبتطبيق مجال كهربائي على النقطة الكمومية (وفق المبيَّن في الشكل 1.12)، يمكن تغيير العامل g الوسطي لحالة النقطة الإلكترونية الدنيا. وهذا يغيِّر تردد تغيير اتجاه تدويم النقطة بالنسبة إلى نقاط أخرى، ولذا يمكن استعماله لتدوير القيمة النسبية للتدويم الإلكتروني على نحو متحكَّم فيه.

يمثِّل التحكُّم في قرن نقطتين تحديات أقل. فهاملتوني هايزنبرغ المذكور آنفاً يحصل طبيعياً للقرن بين كيوبتين اثنتين عندما يكون انتقال الإلكترون بين النقاط نفقياً ممكناً. في هذه الحالة تحدث عمليه وهمية (افتراضية) ينتقل فيها الإلكترون نفقياً من النقطة 1 إلى النقطة 2، ثم يتفاعل مع الإلكترون في النقطة 2، ثم يعود نفقياً. فتخفِّض هذه العملية من طاقة الإلكترون. ونظراً إلى أن هذه السيرورة تكون أعلى احتمالاً عندما يكون التدويم في النقطة 1 معاكسا للتدويم في النقطة 2، كان ثمة $J > 0$ فعّال. وبغية التحكُّم في J، من الضروري تعزيز أو كبح العملية النفقية. ويمكن تحقيق ذلك بتطبيق مجال كهربائي لخفض أو رفع الحاجز النفقي بين النقطتين (وفق المبيَّن في الشكل 2.12).

7.12 حوسبة كمومية بنواة فوسفور في سليكون

Quantum computation with phosphorus nuclei in silicon

ويهتم مقترح آخر، قدَّمه كاين Kane لحوسبة كمومية ذات بنى نانوية قابلة للتوسعة، بالتدويم النووي بدلاً من تدويم الإلكترون. فنظراً إلى وجود نظير شائع جداً للسليكون خال من التدويم النووي، يمكن تنمية بلورات سليكون من هذا النظير على نحو كامل. ويمكن إدخال بعض الذرات ذات التدويم النووي في هذه البلورة لتمثِّل كيوبتات منعزلة. ولتسهيل تنفيذ عمليات كيوبت واحدة أو كيوبتين، فإن الذرات المدخلة يجب ألاّ تكون متساوية عدد الإلكترونات (Isoelectronic) مع السليكون، بل يجب أن تكون لها شحنة مختلفة. وهذا يوحي باستعمال ذرات الفوسفور، ذات التدويم النووي الذي يساوي ½، كذرات إشابة. وعندما تكون كل نواة فوسفور مفصولة كلياً عن بقية نوى الفوسفور، يُتوقع أن يكون فك ترابط الكيوبت النووية بطيئاً جداً. وهذا يوفر واحدة من المزايا الرئيسية لطريقة الكيوبت النووية.

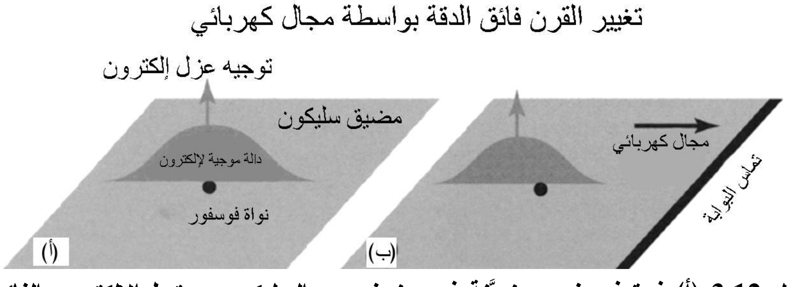
يحتوي الفوسفور على بروتون زائد في نواته وعلى إلكترون زائد في قوقعته الخارجية، مقارنة بالسليكون. وعندما تحتل نواة فوسفور موقع نواة سليكون في الشبكة، يتكوَّن ما يسمى بالشائبة الهيدروجينية الضحلة (Shallow hydrogenic impurity). وتجذب شحنات النوى الموجبة الإضافية الإلكترونات المجاورة لها، ومن ثمَّ تقيِّد الإلكترون

الإضافي ضمن حالة هيدروجينية (1s) موسَّعة (~10nm). وتوفِّر هذه الحالة الإلكترونية المقيَّدة بالنواة "ذراعاً" للتعامل مع الخصائص النووية.

تُجرى عمليات كيوبت منفردة بطرائق الرنين المغنطيسي النووي المعهودة، ومنها الموجات الراديوية المولَّفة مع تردد رنين النواة. فبرغم أن الاختلافات المحلية في البنية البلورية، والقرْن الضعيف بالتدويمات النووية المجاورة لها من شأنها أن توفر تردد رنين إفرادي تقريباً لكل نواة في المادة الصلبة من حيث المبدأ، فإنه من الأفضل كثيراً أن نكون قادرين على توليف تردد الرنين لنواة معينة لحملها على الدخول في الرنين أو إخراجها منه بواسطة مجال خارجي. ويمكن فعل ذلك من خلال ظاهرة تدعى انزياح نايت Knight shift. يتبادل الإلكترون الدائر حول ذرة الفوسفور التأثير مع التدويم النووي من خلال التأثير المتبادل الفائق الدقة. ويتخذ ذلك التأثير الصيغة:

$$H = C\, S \cdot I$$

حيث C هو الثابت الفائق الدقة و I هو التدويم النووي. عند تطبيق مجال مغنطيسي على المنظومة يصبح الإلكترون المقيَّد مستقطِباً تدويمياً إلى حد ما. وتصبح القيمة المتوقعة لتدويم الإلكترون الموازي للمجال المطبق، أي $< S_\alpha >$، مخالفة للصفر ومتناسبة مع المجال المغنطيسي المطبق. ونتيجة لذلك ينشأ مجال إضافي يؤثِّر في التدويم النووي، يسمى المجال الفائق الدقة (Hyperfine field). ويزيح هذا المجال الفعال الإضافي تردد رنين النواة بمقدار متناسب مع C. وفي تقنيات الرنين المغنطيسي النووي الشائعة التي تستعمل مجال ترددات راديوية فقط، تغيِّر التدويمات النووية الرنانة مع ذلك المجال اتجاهات محاور تدويمها بالنسبة إلى اتجاهات التدويم الأخرى.



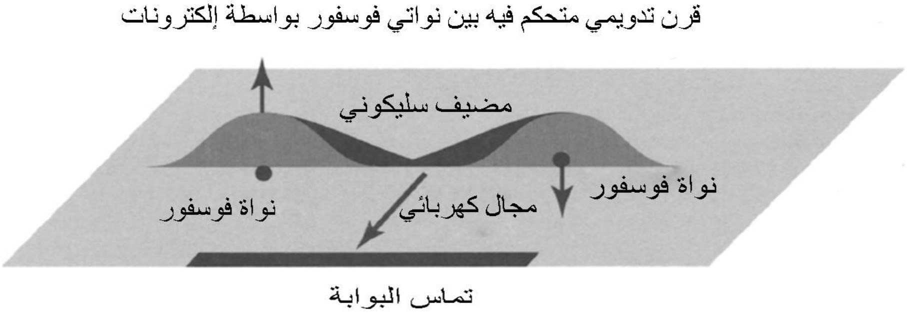
الشكل 3.12 (أ) ذرة فوسفور مضمَّنة في مضيف من السليكون. يرتبط الإلكترون الفائض الذي تحمله ذرة الفوسفور مع ذرة السليكون في حالة شديدة التوسُّع (القطر يساوي 10 nm). (ب) يمكن استعمال مجال كهربائي لتعديل تداخل هذا الإلكترون مع نواة الفوسفور، ومن ثمَّ تغيير تردد رنين تدويمها النووي.

تعتمد قيمة الثابت C على كثافة الإلكترونات عند النوى. لذا تتمثَّل إحدى الطرائق الجيدة لتحقيق بوابات كيوبتات منفردة (المبينة في الشكل 3.12) باستعمال مجال كهربائي لتغيير كثافة الإلكترونات عند النوى. فيغيِّر ذلك من الثابت C الذي يغيِّر تردد رنين النواة، ويحمل التدويم النووي على الدخول في الرنين أو الخروج منه بواسطة مجال الترددات الراديوية الخارجي.

تتطلب عمليات الكيوبتَّين قرن تدويم بتدويم نووي. ويمكن تنفيذ ذلك على نحو غير مباشر، بقرن الإلكترونات المقيدة حول النواتين معاً. وبجذب الإلكترونات بحيث تتداخل، وفق المبيَّن في الشكل 4.12، تفضل تلك الإلكترونات الاصطفاف المتوازي المعاكس. ونتيجة لهذه الاصطفافات المعاكسة للإلكترونات، وللقرن الفائق الدقة بين الإلكترونات والنواتين، تخضع النواتان إلى قرن يدفعهما إلى الاصطفاف المتعاكس. حينئذ يمكننا كتابة قرن التدويمين النوويين الناتج بالصيغة التالية:

$$H = J(t)\, I_1 \cdot I_2$$

وهذا يتصف بنفس بنية تفاعل الهاملتوني المذكور آنفاً لتدويمي إلكترونين. إذن، بصنع نوعين من البوابات الكهربائية لتحريك الإلكترونات المقيدة، يمكن تنفيذ عمليات كيوبت واحدة أو كيوبتين.



الشكل 4.12 لا تتداخل الدوالي الموجية للإلكترونات الإفرادية المقيدة (الرمادي الغامق) كثيراً معظم الوقت. لكن عند تطبيق مجال كهربائي، يزداد تداخل الدوالي الموجية (الأسود) معاً، ويؤدي ذلك إلى تفاعل تدويمي بين الحالات الإلكترونية الذي يُنقل إلى النواتين عبر التفاعل الفائق الدقة، ويُنتِج تفاعل هايزنبرغ بين تدويمات النوى قابل للتحكُّم فيه.

8.12 الخلاصة Conclusions

الحوسبة الكمومية هي نوع جديد من الحوسبة تحدَّى الباحثين لإيجاد طرائق للتحكُّم في العناصر الكمومية المختلفة. وقد يوفِّر التقدم الحاصل في هذا الاتجاه الأساس لبناء حواسيب كمومية عملية. وحتى لو لم يحصل ذلك، فإن التعامل مع أصغر عناصر المعلومات الممكنة، أي الكيوبتات، والتحكُّم فيها، سوف يؤدي إلى تطبيقات مهمة في الإلكترونيات والبصريات والمغنطيسيات. إلا أن التحكُّم التام في الكيوبتات لا يمكن أن يحصل إلا حين هندسة خصائص المواد والتجهيزات في سلَّم المقاسات الذرية، سواء أكان ذلك من خلال النقاط الكمومية، أو التوضيع المتأني لذرات الفوسفور الإفرادية في السليكون. ولذا على العلم النانوي أن يؤدي دائماً الدور المركزي في مواجهة التحديات الجديدة:

- فبعض المسائل صعبة الحل بالحواسيب العادية، وثمة خوارزميات كمومية تُسرِّع تلك الحسابات تسريعاً هائلاً.
- ويمكِّن التدويم في البنى النانوية، أي تدويم الإلكترونات في النقاط الكمومية أو التدويم النووي في السليكون، من صنع الحاسوب الكمومي على نحو ممتاز.
- وتُستعمل فروق طاقات الحالات لتداول الكيوبتات.
- ويتمثَّل تداول الكيوبتات بالتعامل مع خصائص البنى النانوية في سلَّم المقاسات الصغيرة جداً، إما بتغيير العامل g للتدويمات المختلفة، أو بتغيير قرْن هايزنبرغ بين تدويمين مختلفين.

مسائل Questions

1. بيِّن كيف يمكن بناء تراكب لجميع الأعداد المزدوجة من الصفر حتى 2^n-1 بواسطة n بت كمومية.
2. احسب المدة التي يجب تطبيق مجال خلالها لنقل حالة ابتدائية $\alpha = 1$، $\beta = 0$ إلى حالة انتهائية $\gamma = \delta = 1/2^{(1/2)}$، وحدِّد المحور الذي يجب تطبيق المجال باتجاهه.
3. ابنِ عملية XOR كمومية.

4. عبِّر عن قيمة تفاعل هايزنبرغ بين التدويمات النووية بدلالة تفاعل هايزنبرغ بين الإلكترونات المقيَّدة وقيمة ثابت القرن الفائق الدقة C.

References المراجع

Overviews نظرة إجمالية

Introduction to Quantum Computation and Information. Edited by H.-K. Lo, S. Popescu, and T. Spiller. Singapore: World Scientific, 1998.

Semiconductor Spintronics and Quantum Computation. Edited by D. D. Awschalom, D. Loss, and N. Samarth. New York: Springer, 2002.

C. H. Bennett and D. P. DiVincenzo,"Quantum Information and Computation,"*Nature*: vol. 404 (2000), p. 247.

D. P. DiVincenzo,"Introduction to Quantum Computation and Information,"*Nature*: vol. 399 (1999), p. 119.

Algorithms خوارزميات

P. W. Shor,"Algorithms for Quantum Computation: Discrete Log and Factoring,"paper presented at: *Proceedings of 35th IEEE Annual Symposium on Foundations of Computer Science*, edited by S. Goldwasser (New York: IEEE Computer Society Press 1994).

L. K. Grover,"Quantum Mechanics Helps in Searching for a Needle in a Haystack,"*Physical Review Letters*: vol. 79 (1997), p. 325.

A. Ekert and R. Josza,"Quantum computation and Shor's factoring algorithm,"*Reviews of Modern Physics*: vol. 68 (1996), p. 733.

Fault Tolerance تحمُّل الخطأ

P. W. Shor,"Scheme for Reducing Decoherence in Quantum Computer Memory,"*Physical Review A* vol. 52 (1995), R2493.

J. Preskill,"Reliable Quantum Computers,"*Proceedings of the Royal Society of London A*: vol. 454 (1998), p. 385.

Implementations تطبيقات

D. Loss and D. P. DiVincenzo,”Quantum Computation with Quantum Dots,”*Physical Review A*: vol. 57 (1998), p. 120.

D. P. DiVincenzo, D. Bacon, J. Kempe, G. Burkard, and K. B. Whaley,”Universal quantum computation with the exchange interaction,”*Nature*: vol. 408 (2000), p. 339.

B. E. Kane,”A silicon-based nuclear spin quantum computer,”*Nature*: vol. 393 (1998), p. 133.

D. P. DiVincenzo,”The Physical Implementation of Quantum Computation,”*Fortschritte der Physik-Progress of Physics*: vol. 48 (2000), p. 771.

الفصل الثالث عشر

المواد والتجهيزات المقاومة مغنطيسياً

Magnetoresitive Materials and Devices

أولِّه هاينونِن(*)

من الشركة Seagate Technology، بلومنغتون.

1.13 مقدمة Introduction

تعتمد الإلكترونيات المعهودة على قابلية التعامل مع المقاومة أو الممانعة (في تطبيقات التيار المتناوب AC) الكهربائيتين. وفي الواقع، في جميع التطبيقات التي من هذا النوع نهتم فقط بشحنة الإلكترون (أو الثقب)، ونهمل حقيقة أن الإلكترون يأتي بنوعين مختلفين من التدويم. والعديد من المواد، ومنها معادن المغنطيسية الحديدية وأنصاف النواقل، تُبدي مفاعيل مقاومة مغنطيسية متنوعة عُرفت منذ عقود. يَصِف مصطلح المقاومة المغنطيسية عموماً تكوُّن مقاومة كهربائية تقوم على الحقل المغنطيسي. ومن الواضح أن فائدة هذه المقاومة تتجلى في تطبيقات تحسُّس الحقل المغنطيسي. وعلى وجه العموم، يُقصد بالإلكترونيات السبينية (التدويمية) spintronics استعمال تدويم حوامل الشحنة إلى جانب شحنة الإلكترون والثقب، لا الاقتصار على شحنتهما فقط. ويُتوقَّع أن يفتح ذلك الأفق أمام تطبيقات جديدة مثيرة في حقول تمتد من الإلكترونيات حتى الحوسبة الكمومية. ولكي تكون الإلكترونيات السبينية مفيدة، يجب استيفاء ثلاثة معايير: (أ) يجب أن نكون قادرين على تكوين تجمع من الشحنات المستقطبة التدويم، و(ب) يجب أن نكون قادرين على تداول تلك التجمُّعات المستقطبة التدويم والتعامل معها، و(ج) يجب أن نكون

(*) Oll Heinonen, Seagate Technology, Bloomington, MN.

قادرين على كشف استقطاب التدويم الحاصل، أو الفرق بين استقطاب تدويم مجموعة الشحنات الابتدائية والانتهائية. لقد بُذلت جهود كبيرة في الآونة الأخيرة نحو جعل الإلكترونيات السبينية تعمل في المواد نصف الناقلة. والسبب هو أننا نستطيع التحكُّم في خصائص المواد نصف الناقلة بدقة كبيرة، ومن تلك الخصائص الناقلية وفجوة نطاق طاقة الإلكترونات، إضافة إلى وجود صناعة أنصاف نواقل قائمة فعلاً. لكن صنع تجهيزات إلكترونيات سبينية من أنصاف النواقل تَعرقَل بسبب صعوبة حقن حوامل شحنة مستقطبة التدويم فيها، في المقاوم الأول. من جهة أخرى، وُضعت تجهيزات إلكترونيات سبينية مكونة من معادن عادية ومعادن مغنطيسية حديدية منذ مدة في تطبيقات صناعية، خاصة في صناعة التسجيل المغنطيسي. وفي هذا الفصل، سوف نناقش ببعض التفصيل فيزياء هذه التجهيزات وتطبيقاتها في التسجيل المغنطيسي. وسوف ننهي الفصل بتوقعات تشتمل على بعض نواحي إلكترونيات أنصاف النواقل السبينية.

2.13 عناصر المقاومة المغنطيسية

Elements of magnetoresistance

حاليا، تُستعمل في جميع رؤوس القراءة والكتابة في سواقات أقراص الحاسوب الصلبة مواد مغنطيسية حديدية. وفي رأس القراءة، يجب تحويل الحقول المغنطيسية المنبثقة من المعلومة المخزونة في وسط التخزين بطريقة ما إلى إشارات كهربائية. وإحدى تلك الطرائق أن يتألف الرأس من مواد أو بنى مقاومتها الكهربائية حساسة للحقول المغنطيسية الخارجية. وهذه المقاومة، المسماة بالمقاومة المغنطيسية (Magnetoresistance)، هي في الحقيقة خاصية عامة لمواد المغنطيسية الحديدية. إلا أن الحساسية المتأصلة في تلك المواد للحقول المغنطيسية ليست كبيرة بقدر كاف عادة لما هو ضروري في رؤوس القراءة الحديثة، ولذا يجب اللجوء إلى استعمال مفاعيل وتصاميم أكثر تطوراً، منها صمام التدويم. وبغية فهم مبدأ عمل ذلك الصمام، علينا أولاً فهم بعض تفاصيل المغنطيسية الحديدية والنقل الكهربائي فيها.

1.2.13 بنية نطاق الطاقة في المواد المغنطيسية الحديدية: Fe ،Ni ،Co

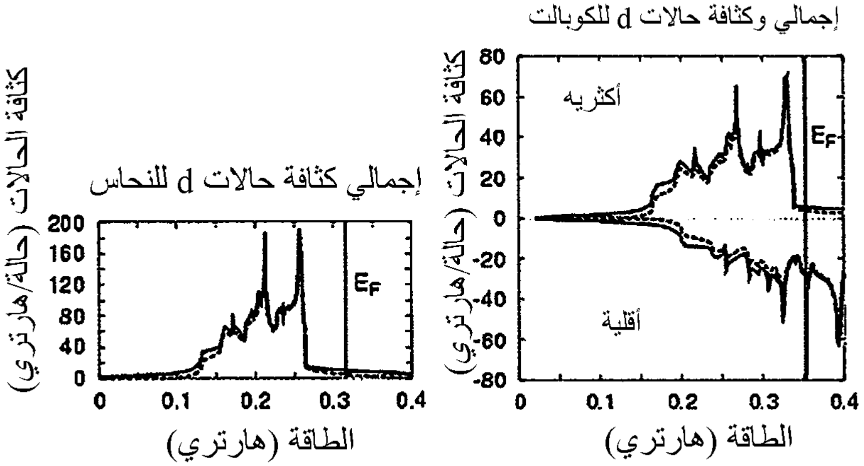
Band Structure of feromagnets-Co, Ni, Fe

يمكن للذرات الإفرادية أن تكتسب زخماً مغنطيسياً يعتمد على تشكيلة الإلكترونات، فلكل إلكترون زخم زاوي تدويمي مطاله يساوي $\hbar/2$. ويقترن بالزخم

المغنطيسي التدويمي زخم مغنطيسي μ_B. ويمكن للمركبة z للزخم الزاوي أن تأخذ القيمتين $\pm \hbar/2$ ("علوي" و"سفلي")، ويمكن للمركبة z للعزم المغنطيسي أن تأخذ القيمتين $\mp\mu_B$ المقابلتين للقيمتين السابقتين. واعتماداً على كيفية جمع الزخوم الزاوية التدويمية للإلكترونات في الذرة، يمكن للذرة أن تنتهي بمركبة z صافية من الزخم الزاوي التدويمي، مع مركبة z مرافقة من العزم المغنطيسي. وهناك أيضاً زخم زاوي مداري (Orbital angular momentum) لكل إلكترون، وزخم مغنطيسي زاوي مرافق له. ولكن، الزخم المغنطيسي الزاوي أصغر كثيراً عادة من الزخم المغنطيسي التدويمي، ولا يؤدي أي دور مهم في المغنطيسية الحديدية، ولذا سوف نهمل هنا الزخم الزاوي المداري. أما كيفية دمج زخوم الإلكترونات الزاوية التدويمية لتكوين الزخم الزاوي التدويمي الكلّي، فهي موصوفة بقواعد هَنْد Hund's rules. وهذه القواعد توضح فقط حقيقة أن الحالة الإلكترونية للذرة تحاول تحقيق توازن بين المفاعيل التبادلية(*) (Exchange interaction) والطاقة الحركية. تنشأ مفاعيل المبادلة من مبدأ باولي الذي ينص على أنه لا يمكن لإلكترونين الحلول في نفس المكان بنفس الحالة. وجعل ذلك الإلكترونين اللذين لهما نفس حالة الزخم الزاوي التدويمي إلى البقاء منفصلين بحيث لا يتداخل تابعاهما الموجيان. ونتيجة لذلك، تنخفض طاقة كولون التنافرية عمّا كانت ستؤول إليه لو تداخل التابعان الموجيان. ويمثِّل انخفاض طاقة كولون الناجم عن طاقة المبادلة التي تفضل الاصطفاف المساير للمركبة z الخاصة بزخم الإلكترونات الزاوي التدويمي، ومن ثمَّ الاصطفاف المساير للمركبات z الخاصة بالعزم المغنطيسي. من ناحية أخرى، يعني إبقاء العديد من الإلكترونات في نفس حالة المركبة z الخاصة بالزخم الزاوي التدويمي أن على تلك الإلكترونات أن تكون في حالات مختلفة من الزخم الزاوي المداري، وأن تكون لها أعداد كمومية رئيسية مختلفة، لأنه لا يمكن أن يشغل كل حالة إلا إلكترون واحد فقط. إلا أن الطاقة الحركية تزداد مع زيادة العدد الكمومي الرئيسي (ومع الزخم الزاوي المداري)، وهذا ما يجعل مقدار الطاقة الحركية اللازم عند نقطة معينة للإبقاء على المركبات z الخاصة بتدويمات الإلكترونات متوازية كبيراً. والنتيجة النهائية في معظم الذرات هي أن المركبة z الصافية للزخم الزاوي التدويمي، ولذا للعزم المغنطيسي، تساوي الصفر. أما في حالة المعادن الانتقالية Transition metals، وخاصة الكوبالت والحديد والنيكل التي سوف نهتم بها هنا، فإن النتيجة الصافية هي عزم مغنطيسي كبير نسبياً. وفي الحقيقة،

(*) مفعول كمومي لا نظير له في الفيزياء العادية ذو صلة بالقيم المتوقعة للخصائص المتبادلة بين الجسيمات حين تقاربها وتداخل توابعها الموجية، وهو المسؤول عن بعض أنواع المغنطيسية الحديدية (المترجم).

يوجد لكل ذرة معدن انتقالي منعزلة مركبة z من عزم مغنطيسي تساوي عدداً صحيحاً من μ_B. ولكن عندما تندمج الذرات لتكوِّن معدناً جَسِيماً، تندمج مستويات الطاقة الإلكترونية في الذرات معاً لتكوِّن نطاقات طاقة ذات عرض يختلف عن الصفر. والنتيجة هي ازدياد مقدار الطاقة الحركية اللازم للحفاظ على العزم المغنطيسي الذري وعلى العديد من الزخوم الزاوية التدويمية الإلكترونية مصطفة فوق كل ذرة، وأن الذرات سوف تقايض جزءاً من المركبة z من الزخم الزاوي التدويمي بالطاقة الحركية، مخفِّضة بذلك إجمالي طاقة كل ذرة. والمحصلة هي أن كل ذرة ستنتهي إلى حالة تكون فيها مركبة z من العزم المغنطيسي ليست عدداً صحيحاً من μ_B.



الشكل 1.13 كثافات الحالات للنحاس (إلى اليسار) وحالتي التدويم العلوي والسفلي في الكوبالت (إلى اليمين) (مقتبس من المرجع 12 بعد موافقة دار النشر).

إن العزم المغنطيسي الصافي واضح تماماً في كثافة الحالات الإلكترونية في المعادن الانتقالية. يبيِّن الشكل 1.13 كثافة الحالات للنحاس، وهو غير مغنطيسي حديدي، ولإلكترونات التدويم العلوي والتدويم السفلي في الكوبالت، وهو معدن مغنطيسي حديدي. ومن حيث الجوهر، تبدو نطاقات التدويم العلوي والتدويم السفلي وكثافات الحالات متشابهة كثيراً في الكوبالت، باستثناء أن نطاقات التدويم السفلي منزاحة نحو الأعلى بمقدار معين من الطاقة يسمى انفصام الناجم عن المبادلة (Exchange splitting). ونظراً إلى أن كل حالات التدويم العلوي والتدويم السفلي ممتلئة حتى نفس مستوى طاقة فِرمي، يكون عدد حالات التدويم العلوي الممتلئة أكبر من عدد حالات التدويم السفلي الممتلئة، ويكون هناك نتيجة لذلك عزم مغنطيسي مختلف عن الصفر لكل ذرة.

2.2.13 نظرية درودِه للنقل Drude transport theory

ينتج من الانفصام الناجم عن المبادلة بين نطاقي التدويم العلوي والتدويم السفلي حصيلتان هامتان للنقل المغنطيسي. فالحالات التي عند سطح فِرمي فقط هي التي تساهم في النقل. ونظراً إلى أن نطاقي التدويم العلوي والتدويم والسفلي ينفصلان بسبب المبادلة، تكون طبيعة حالات التدويم العلوي والتدويم السفلي عند سطح فِرمي مختلفة، وتقترن على نحو مختلف بكمونات البعثرة. لذا، وبسبب اختلاف كثافات الحالات أيضاً، سوف تكون معدلات التبعثر $1/\tau_{(\vec{k},\sigma)}$ مختلفة جداً. كذلك فإن التشتت، أو تغير الطاقة مع شعاع الموجة، سيكون مختلفاً لحالات التدويم العلوي والتدويم السفلي عند سطح فِرمي. لذا، فإن سرعتي المجموعة العائدتين إليهما، $\vec{v}_{(\vec{k},\uparrow)}, \vec{v}_{(\vec{k},\downarrow)}$، والمعرَّفتين بـــ:

$$\vec{v}_{(\vec{k},\sigma)} \equiv \left[\frac{1}{\hbar} \nabla \varepsilon_{(\vec{k},\sigma)} \right] \tag{1.13}$$

وتختلف قيمة $\varepsilon_{(\vec{k},\sigma)}$ المحسوبة عند طاقة فِرمي ε_F أيضاً.

دعنا مؤقتاً نتحرَّ انتقال الشحنة عبر معدن غير مغنطيسي. في نظرية درودِه في النقل (Drude transport theory)، المقدار المركزي هو متوسط المسار الحر ℓ لحوامل الشحنة. وهو يساوي تقريباً متوسط المسافة التي تقطعها حوامل الشحنة بين حدثي بعثرة. ونظراً إلى أن حوامل الشحنة تتحرك بسرعة فِرمي، يمكننا تخيُّل مدة استرخاء أو ثابتاً زمنياً τ relaxation time للحوامل، وهي من قبيل المدة الوسطية بين حدثي بعثرة. ونظرياً، معدل التبعثر هو أكثر المقادير قابلية للحساب المباشر بقاعدة فِرمي الذهبية، على سبيل المثال. ووفقا لهذه القاعدة، يتناسب معدل البعثرة (الذي يساوي مقلوب مدة البعثرة) مع مربع عناصر مصفوفة كمون البعثرة بين الحالتين الابتدائية والنهائية، مضروباً بكثافة الحالات النهائية. وفي حالة بعثرة الشوائب، تكون البعثرة مرنة، أي إن طاقتي الحالتين الابتدائية والنهائية يجب أن تكونا متساويتين، وهذا يحصر جميع الحالات ذات الصلة في سطح فِرمي. وعلى وجه العموم، يعتمد معدل البعثرة طبعاً على شعاع الموجة، ولذا يكون $1/\tau = 1/\tau_{\vec{k}}$.

وحالما نحصل على معدل البعثرة، يمكننا ربط متوسط المسار الحر ومعدل البعثرة وفقاً لما يلي:

$$\ell_{\vec{k}} = v_{F,\vec{k}} \tau_{\vec{k}} \tag{2.13}$$

حيث نجد أن متوسط المسار الحر يعتمد على شعاع الموجة أيضاً. عادة يُستعمل متوسط ملائم ما لهذه الكميات على سطح فِرمي. ونظراً إلى أنها تقريبية وتمثِّل موسطات أكثر التصاقاً بالظواهر الطبيعية، فإنها لا تخدم أي هدف يُبرِّر تحرِّيها بالتفصيل، ولذا يمكننا أن نكتب $\ell = \upsilon_F \tau$. حينئذ يمكن التعبير عن الناقلية الكهربائية بكل بساطة بدلالة متوسط المسار الحر أو مدة الاسترخاء. والنموذج الذي نستعمله هو أن الإلكترونات تُسرَّع بواسطة حقل كهربائي خارجي $\vec{E}$ وتخضع لتصادمات بمعدل $1/\tau$، وتنجم عن ذلك قوة احتكاك. فإذا وازنَّا المعدل الزمني لتغير الزخم الناجم عن التسارع بواسطة الحقل الخارجي مع الفقد الناجم عن الاصطدامات، حصلنا على معادلة لمتوسط سرعة جرف الإلكترونات $\vec{v}_d$ (Drift velocity) في الحالة المستقرة. ونظراً إلى أن كثافة التيار الكهربائي تساوي $\vec{j} = -en\vec{v}_d$، حيث n هي كثافة عدد الإلكترونات، يمكننا ربط كثافة التيار بالحقل الكهربائي لنحصل على النتيجة التالية للناقلية الكهربائية:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \tag{3.13}$$

3.2.13 نموذج مُتّ Mott ذو التيار الثنائي في النقل المغنطيسي

Mott's two current model of magntotransport

من السهل نسبياً توسيع نموذج درودِه الخاص بالنقل في المنظومات المغنطيسية ضمن بعض الافتراضات المعقولة. والفرضية الرئيسية هي أنه يمكن إهمال أحداث تبعثر انقلاب التدويم spin flip، بحيث تبقى الإلكترونات المدوِّمة علوياً والمدوِّمة سفلياً على حالها. والطريقة الأخرى للتعبير عن ذلك هي أن المركبة z من الزخم الزاوي التدويمي تنحفظ بالهاملتوني الوحيد الجُسَيم. لكن ذلك ليس صحيحاً تماماً في حالة ترابط التدويم مع المدار حيث يمتزج الزخم الزاوي التدويمي والزخم الزاوي المداري. يُضاف إلى ذلك أن التدويمات الضعيفة الترابط، التي من قبيل تلك التي في شوائب الحديد في حاضنة من النحاس، يمكن أن تسبب بعثرة انقلاب التدويم. وفي جميع الأحوال، وفيما يخص المنظومات الهامة لنا هنا، تكون مسافة انتشار التدويم، التي تساوي تقريباً المسافة التي يقطعها الإلكترون وسطياً قبل خضوعه لبعثرة انقلاب التدويم، أكبر كثيراً من أبعاد المنظومة موضوع الاهتمام، ولذا يمكننا، للأغراض العملية، اعتبار أن تدويم الإلكترون (أو، بتعبير أكثر دقة، المركبة z من الزخم الزاوي التدويمي للإلكترون) منحفظ.

بناء على هذا التقريب يمكننا اعتبار أن الإلكترونات المدوِّمة علوياً والمدوِّمة سفلياً تمثِّل قناتَيْ نقل موازيتين منفصلتين، بحيث إن الناقلية الكلية تساوي تماماً مجموع ناقلية قناتي التدويمين $\sigma = \sigma_\uparrow + \sigma_\downarrow$. وهنا نصل إلى الجزء الحاسم. تختلف ناقلية التدويم العلوي عموماً عن ناقلية التدويم السفلي اختلافاً كبيراً. وأسباب ذلك هي اختلاف صيغتي تابعي موجة التدويمين عند سطح فِرمي، واختلاف سرعات المجموعات وكثافات الحالات. ووفقاً لما أشرنا إليه آنفاً، يعتمد معدل البعثرة على عنصر مصفوفة كمون البعثرة بين الحالات الابتدائية والانتهائية، وعلى كثافة الحالات الانتهائية. وعلى وجه العموم، يختلف كل من تابعي الموجة وكمونات البعثرة التي للتدويم العلوي عن تلك التي للتدويم السفلي عند سطح فِرمي. بالإضافة إلى ذلك (ووفقاً للمبيَّن في الشكل 1.13)، تختلف كثافات الحالة إلى حد بعيد، وكثافة حالة التدويم السفلي أكبر كثيراً من كثافة حالة التدويم العلوي. والنتيجة هي أن بعثرة حالات التدويم السفلي أكبر كثيراً من بعثرة حالات التدويم العلوي، وأن معدل بعثرة التدويم السفلي أكبر كثيراً من معدل بعثرة التدويم العلوي. لذا تطغى حالات التدويم العلوي على النقل الكهربائي. وهذا يفتح إمكانية معالجة ناقلية المنظومة المغنطيسية من خلال معالجة تدويمات حوامل الشحنة بإخضاعها، على سبيل المثال، إلى حقول مغنطيسية خارجية. وهذه هي الفكرة المركزية للإلكترونيات السبينية.

4.2.13 المقاومات المغنطيسية اللامتناحية والعملاقة والنفقية والقذفية والجبارة

Acronyms: AMR, GMR, TMR, BMR, and CMR

سوف نلقي الآن نظرة سريعة على مفاعيل المقاومة المغنطيسية المختلفة التي في قيد الاستعمال أو التي يمكن أن تُستعمل في رؤوس القراءة. وأول تلك المفاعيل المقاومة المغنطيسية اللامتناحية Anisotropic magnetoresistance AMR الموجودة عموماً في أي منظومة مغنطيسية. إذا كانت الزاوية بين كثافة المغنطيسية $\vec{M}$ وكثافة التيار $\vec{j}$ تساوي θ، فإن ثمة مركبة لمقاومة المنظومة تتعلق بـــ θ:

$$R = R_0 + \frac{\Delta R}{2}[1 - \cos^2\theta] \qquad (4.13)$$

إن فيزياء هذا المفعول معقدة وصعبة الفهم إلى حد ما. لكن المكوِّن الأساسي فيها هو أن بعثرة مدار التدويم تؤدي إلى لاتناحٍ في المنظومة وإلى جعل بعثرة التدويم العلوي والتدويم السفلي على طول الاتجاهات البلّورية مختلفة.

يبلغ مفعول المقاومة المغنطيسية اللامتناحية بضعة أجزاء من المئة على الأكثر في منظومات الأغشية الرقيقة. ومع ذلك كان هذا كافياً لصنع رؤوس قراءة من غشاء رقيق اعتماداً على مفعول المقاومة المغنطيسية اللامتناحية أفضل من رؤوس القراءة التحريضية. وفي المنظومات المغنطيسية السهلة المغنطة وإزالة المغنطة، التي من قبيل خليطة الحديد والنيكل (Permalloy)، يمكن للمغنطيسية أن تنجم عن الحقل المنبثق عن بتات مكتوبة على وسط خزن مغنطيسي. ومع تدفق التيار في اتجاه ثابت معيَّن، تتعدّل المقاومة بدوران المغنطيسية. أما أصعب أجزاء تصميم رأس المقاومة المغنطيسية اللامتناحية صعوبة فهو جعلها منحازة على نحو ملائم كي تكون إشارة الخرج تابعاً خطياً للحقل المطبق (الضعيف بقدر كاف). ويتحقق ذلك تقريباً بتطبيق جهد انحياز على رأس القراءة بحيث تساوي الزاوية بين التيار وكثافة المغنطيسية 45^o في حالة السكون (Quiescent state) (أي في ظل غياب حقل خارجي).

واكتشف بايبيتش (Baibich) وزملاؤه[1] مفعول المقاومة المغنطيسية العملاقة (Giant magnetoresistive GMR) في عام 1988، ووجدوا في منظومات الحديد والكروم Fe-Cr المتعددة الطبقات، التي تساوي فيها سماكة الطبقة نحو 10 Å، أنه عندما يُطبق حقل خارجي في مستوى الطبقات تنشأ مقاومة مغنطيسية تصل إلى 40% عند درجة حرارة الغرفة، حيث يمر التيار الكهربائي في مستوى الطبقات. وقد لوحظ ذلك عندما اختيرت سماكة الكروم Cr بعناية لتعزيز الربط المغنطيسي الحديدي المضاد بين طبقات الحديد المتتالية. وفي حالة غياب الحقل الخارجي، وُجِدت في طبقات الحديد المتتالية مغنطيسية متوازية متعاكسة، وكانت مغنطيسية كل طبقة في مستوى الطبقة. وبتطبيق حقل قوي بقدر كاف (من رتبة بضعة آلاف الأورستد(*)) في مستوى الطبقات، تصطف مغنطيسية جميع الطبقات في تشكيلة متوازية. وقد وُجِد أن للمقاومة مركبة تعتمد على الزاوية النسبية θ بين اتجاه مغنطة الطبقات المتتالية:

(*) الأورستد Oe، وهي وحدة شدة الحقل المغنطيسي وتساوي 79.58 أمبير للمتر (المترجم).

$$R = R_0 + \frac{\Delta R}{2}[1 - \cos\theta] \quad (5.13)$$

حيث R_0 هي المقاومة الصغرى (للتشكيلة المتوازية). لاحظ أن هذه العلاقة تتضمن جيب التمام، مخالفة علاقة المقاومة المغنطيسية اللامتناحية التي تتضمن مربع جيب التمام. لقد أُدرِكت الأهمية التجارية الكامنة في المقاومة المغنطيسية العملاقة لمُحسَّات المسجلات المغنطيسية سريعاً. إلا أن إحدى المشاكل التي ظهرت في الاكتشاف الأصلي هي أن الحساسية للحقول الخارجية كانت منخفضة إلى حدٍّ ما، فقد لزمت حقول من رتبة الـــ 10000 أورستد لتغيير المقاومة تغييراً واضحاً في منظومة متعددة الطبقات. لكن اختراع ديني (Dieny) وزملائه[2] لصمام التدويم (Spin valve) حلَّ هذه المشكلة، وسوف نلقي نظرة أكثر تفصيلاً على صمام التدويم في المقطع التالي. وتجلى التحسين الثاني لرؤوس القراءة المغنطيسية في اكتشاف مفعول المقاومة المغنطيسية العملاقة في الـــ Co-Cu المتعدد الطبقات. وتُستعمل اليوم في صمامات التدويم التجارية طبقات مغنطيسية حديدية من خليطة CoFe مع طبقات فاصلة من النحاس. تكمن مزية خلائط الـــ CoFe في إمكان جعل المغنطيسية اللامتناحية صغيرة.

ولوحظت المقاومة المغنطيسية النفقية (في بعض الحالات) عندما فُصِلت طبقتان مغنطيسيتان حديديتان بواسطة حاجز عازل. وإذا كان الحاجز رقيقاً كفاية، أمكن للإلكترونات عبور الحاجز نفقياً حين تطبيق فرق كمون كهربائي عليه. وإذا جرى تغيير التوجيه النسبي لمغنطيسية الطبقتين المغنطيسيتين الحديديتين، أمكن التعبير عن المقاومة المغنطيسية عبر الحاجز بـــ:

$$R = R_0 + \frac{1}{2}\Delta R[1 - \cos\theta] \quad (6.13)$$

حيث θ هي الزاوية بين مغنطيسية الطبقتين، و R_0 هي المقاومة الصغرى في التشكيلة المتوازية. تشابه هذه المعادلة التي تصف المقاومة المغنطيسية النفقية كثيراً تلك التي تصف المقاومة المغنطيسية العملاقة، لكن فيزياء المفعولين مختلفة كثيراً، وسوف نناقش بعضاً من جوانبها لاحقاً. وبرغم أن اكتشاف المقاومة المغنطيسية النفقية حصل في أواسط ستينيات القرن الماضي، فقد انقضت مدة طويلة قبل رصدها عند درجة حرارة الغرفة[3]. أما حالياً، فيمكن الحصول على نسبة مقاومة مغنطيسية تتخطى الـــ 40% عند درجة حرارة الغرفة باستعمال طبقات مغنطيسية من خليطة CoFe يفصل بينها حاجز نفقي

مكون من أكسيد الألمنيوم. ومن الواضح أن هذه النسبة العالية من المقاومة المغنطيسية تجعل رؤوس القراءة القائمة على المقاومة المغنطيسية النفقية مهمة وخَلَفاً محتملاً لرؤوس القراءة القائمة على المقاومة المغنطيسية العملاقة.

وفي عام 1999 استعرض غارسيا Garsia ومونوز (Munoz) وزهاو (Zhao) المقاومة المغنطيسية القذفية[4] BMR (Ballistic magnetoresistance). فقد لوحظ هذا المفعول حين حصول تماس صغير جداً، من رتبة الـ 10 nm أو أقل، بين مغنطيسين حديديين اثنين. يمكن صنع تماسات من هذا القبيل بالتوضيع الكهربائي (Electrodeposition)، حيث يُنمَّى التماس بين سلك دقيق جداً وقطعة أعرض منه. ومن خلال مراقبة مقاومة الوصلة، يمكن إيقاف عملية التوضيع الكهربائي عندما تبلغ مقاومة الوصلة قيمة معينة. وثمة طريقة أخرى لصنع وصلات المقاومة المغنطيسية القذفية هي بالوصل الميكانيكي لسلكين رفيعين. يمكن لمفعول هذه المقاومة أن يكون كبيراً جداً، وقد رُصِدت[5] تغيُّرات في المقاومة وصلت إلى 3000%، وحتى إن البعض[6] قالوا إنها وصلت إلى 100 000%! أما التفسيرات التي طُرحت بشأنها فقد استندت إلى افتراض أنه يمكن حصر جدار مجال مغنطيسي Domain wall ضمن حيز صغير جداً وجعله رقيقاً جداً في وصلة نانوية المقاس. فإذا كانت مغنطيسيتا السلكين على طرفَيْ الوصلة غير متوازيتين، تكوَّن جدار مجال وانحصر في الوصلة. وعند تطبيق جهد عبر الوصلة، تتبعثر الإلكترونات بواسطة الكمون الفعال القائم على التدويم والناتج من جدار المجال. يجب أن يكون جدار المجال رقيقاً جداً مقارنة بطول انتشار التدويم، وإلاّ سوف يكون هناك متسع من الوقت للإلكترونات كي توجِّه تدويمها بالاتجاه المحلي للمغنطة في جدار المجال، ولن تُشاهَد أي مقاومة مغنطيسية. إن مفعول المقاومة المغنطيسية القذفية هام جداً لرؤوس القراءة في التسجيل المغنطيسي. لكن من المشاكل التي يجب حلها قبل استعمال هذه الظاهرة كيفية صنع وصلات مضبوطة تماماً على رقاقة. يُضاف إلى ذلك أن مفعول المقاومة المغنطيسية القذفية يضعف كثيراً عادة مع الاستعمال، ولكي يكون هذا المفعول مفيداً في رؤوس القراءة، يجب أن يكون مستقراً جداً مع الزمن مدة من رتبة عدة السنوات.

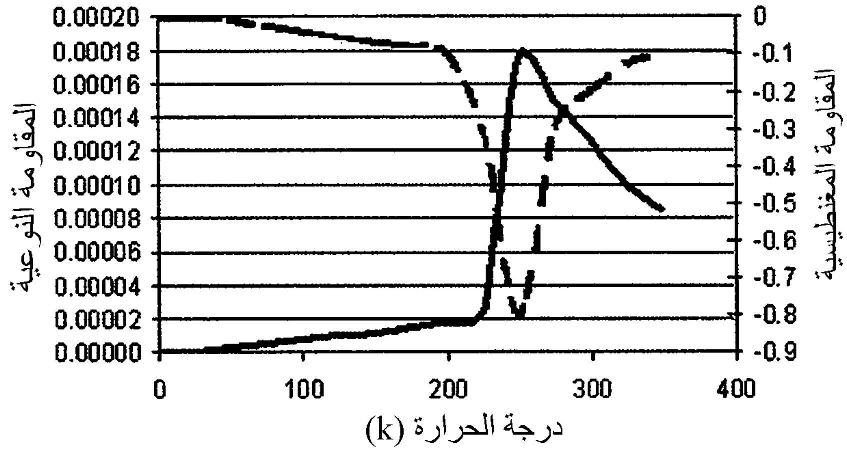
أما الصنف الشائع من المواد التي رُصِدت فيها المقاومة المغنطيسية الجبارة CMR (Colossal magnetoresistance) فهو صنف البيروفسكايت (Perovskite) المشوب ABO_3، حيث A هو عنصر أرضي نادر وB هو معدن انتقالي. ويمكن للشوائب أن تكون من عناصر من قبيل Ba أو Ca أو Sr أو Pb التي تحل مكان ذرات العنصر الأرضي

النادر. ولعل أكثر بيروفسكايتات المقاومة المغنطيسية الجبارة دراسة هو الـــ $LaMnO_3$. وهناك مركبات أخرى، من قبيل الـــ EuO، التي تُبدي نوعاً من المقاومة المغنطيسية الجبارة غير المتفق عليها، لكن المصطلح أُطلق حصرياً تقريباً على بيرفسكايتات أكاسيد المعادن الانتقالية.

تتصف هذه المواد بالتعقيد الشديد وبمخططات طور غنية على شكل توابع لتركيز الشوائب ودرجة الحرارة، وبتحولات طورية فيما بين النواقل والعوازل، وبأطوار مغنطيسية مؤقتة وحديدية وحديدية مضادة[7]. وتتصف الفيزياء التي يقوم عليها هذا الغنى أيضاً بالتعقيد الشديد، وتعود إلى البنية الإلكترونية الناتجة عند وضع المعادن الانتقالية ضمن بنية بيروفسكايت. لن نحاول وصف تلك التفاصيل هنا، وننصح القارئ بالعودة إلى كتب أكثر تخصصاً في هذا الموضوع.

ولعل أكثر المركبات دراسة هي المنغنايتات (Manganites) التي يمثِّل فيها المنغنيز Mn المعدن الانتقالي B. عند مستويات الإشابة المنخفضة، التي من رتبة 30% أو أقل، يوجد طور ذو مقاومة نوعية عالية ودرجة حرارة عالية ومقاومة مغنطيسية صغيرة جداً (انظر الشكل 2.13). وحين انخفاض درجة الحرارة ينتظم المركَّب مغنطيسياً عند درجة حرارة كوري T_c. وحين مقاربة درجة حرارة كوري من الأعلى، تزداد المقاومة النوعية وتصل إلى قيمتها العظمى عند درجة حرارة T_m قريبة من T_c، ثم تنخفض بسرعة هائلة، ويصبح المركب معدناً مغنطيسية حديدية تحت T_c. وعند T_m، تحصل في المقاومة المغنطيسية ذروة سالبة كبيرة، ومع المزيد من انخفاض درجة الحرارة، تتناقص المقاومة المغنطيسية. ويمكن لقيمة المقاومة المغنطيسية القصوى أن تكون كبيرة جداً، وأن تصل حتى أربعة مراتب كِبَر، ومن هنا أتت التسمية "المقاومة المغنطيسية الجبارة". وما يُؤسف له هو أن القيمة العظمى للمقاومة المغنطيسية تعتمد كثيراً على درجة حرارة كوري للمركَّب وتزداد أسِّياً مع انخفاض درجة الحرارة تلك. وفي حالة المركبات التي تقع درجة حرارة كوري فيها عند درجة حرارة الغرفة، يكون الحد الأقصى للمقاومة المغنطيسية ضمن المجال 10–20%. في البداية، وبعد اكتشاف مفاعيل المقاومة المغنطيسية الجبارة في المنغنايتات، كان ثمة الكثير من الاهتمام باستعمالها في رؤوس القراءة المغنطيسية. لكن ذلك لم يحصل، ولم تتحمَّس الصناعة له. وأحد الأسباب الرئيسية لذلك هو أن درجة حرارة تشغيل رؤوس القراءة في سواقات

الأقراص تتخطى درجة الحرارة المحيطية بـــ 10–50 كلفن. ولا يوجد أي مركَّب مقاومة مغنطيسية جبارة يوفِّر عند درجات الحرارة هذه ما توفِّره تقانات أخرى من قبيل صمامات التدويم ذات المقاومة العملاقة أو المقاومة المغنطيسية النفقية.



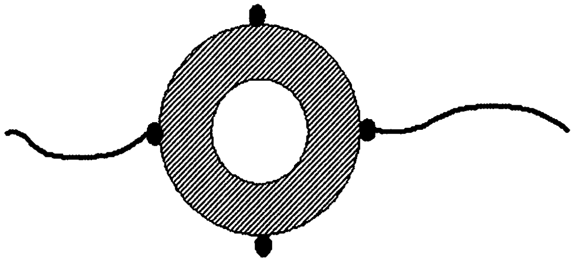
الشكل 2.13 رسم توضيحي للمقاومة النوعية (المنحني المستمر) ونسبة المقاومة المغنطيسية (الخط المتقطع) بدلالة درجة الحرارة لمنغنايت مشوب.

أما النوع الأخير من المقاومات المغنطيسية في لائحتنا فهو المقاومة المغنطيسية الهائلة[8] EMR (Enormous magnetoresistance). وخلافاً لجميع المقاومات التي أتينا على ذكرها، لا يعتمد مفعول المقاومة الهائلة على مواد مغنطيسية حديدية وعلى تدوير المغنطيسية استجابة لحقل مغنطيسي خارجي. وهذا يُبرز أهميتها لعدة أسباب، أحدها هو أن من الصعب جداً صنع رؤوس قراءة مستقرة تستجيب فيها المغنطيسية استجابة عكوسة بدون القفزات المسماة بخطوات بارخاوسِن (Barkhausen steps)، أو تحتوي على حلقات مفتوحة. من الواضح أن ذلك لا يُمثِّل مشكلة في مُحِسٍّ ليس مغنطيسياً في المقام الأول. والسبب الآخر هو أن تردد الاستجابة الأقصى للمحِسّ المغنطيسي محدود بتردد رنينه المغنطيسي. فالاستجابة المغنطيسية تحصل بالدوران، ويتحدَّد تردد الدوران الأقصى بتردد الرنين المغنطيسي. ويعتمد هذا التردد على اللاتناحي الفعال في المحِسّ، ويقع في المجال من بضعة GHz حتى 10 GHz. ومع مواكبة زيادة معدلات خزن البيانات في سوّاقات الأقراص المغنطيسية لازدياد الكثافة السطحية، فإننا سوف ندخل في المستقبل القريب في نمط يكون فيه معدل البيانات محدوداً بتردد الرنين المغنطيسي للمحسّ. يقوم مفعول

المقاومة المغنطيسية الهائلة على استعمال مفعول هُلّ (Hall effect) النظامي بطريقة ذكية. يتكوَّن في قضيب مستطيل يمر فيه تيار متعامد مع حقل خارجي جهد، يسمى بجهد هُلّ، متعامد مع كل من التيار والحقل المغنطيسي. والسبب هو أن الإلكترونات المتدفقة باتجاهات التيار سوف تخضع إلى قوة لورنتس (Lorentz force) الناتجة من الحقل المغنطيسي. وتجعل قوة لورنتس مسار الإلكترون ينحني، فيصدم الإلكترون جوانب القضيب. وعندما تتراكم الإلكترونات على القضيب، يؤدي تراكم شحناتها ذاك إلى نشوء حقل كهربائي متعامد مع التيار ومع الحقل المغنطيسي. وفي النهاية، يصبح الحقل الكهربائي قوياً بحيث تلغي القوة الناشئة عنه قوة لورنتس تماماً: $-e\vec{E} = -e\vec{v} \times \vec{B}$. والنتيجة هي تدفق للتيار I، وتكوُّن جهد هُلّ يساوي $V_H = BI/t$ متعامد مع التيار ومع الحقل المغنطيسي، حيث t هي سماكة القضيب. والطريقة الأخرى للتعبير عن ذلك هي أن زاوية هُلّ بين كثافة التيار $\vec{j}(\vec{r})$ والحقل الكهربائي المحلي $\vec{E}(\vec{r})$ تساوي 90^{o}. تخيل الآن أننا نستعمل تجهيزة دائرية فيها حلقة نصف ناقلة ثُقبُها المركزي ممتلئ بناقل جيد جداً كالذهب مثلاً (انظر الشكل 3.13). في الحلقة نصف الناقلة، تؤدي الحركية μ، التي تختلف عن الصفر، إلى نشوء زاوية هُلّ تعتمد على الحقل المغنطيسي الخارجي، $tan\ \theta = \omega_c \tau$، حيث ω_c هو التردد الزاوي السيكلوتروني(*) $\omega_c = eB/m^*$، و τ هي مدة الاسترخاء وm^* هي كتلة حامل الشحنة الفعالة. ثم نمرِّر تياراً من جانب إلى آخر في الحلقة، مع تطبيق حقل عمودي على مستوي الحلقة. ونظراً إلى أن الذهب في المركز هو أساساً ناقل مثالي، تكون خطوط الحقل الكهربائي في أي مكان متعامدة مع حدود الذهب. وفي حالة انعدام الحقل المغنطيسي، يتدفق التيار على طول خطوط الحقل الكهربائي، ويتدفق جزء كبير منه عبر منطقة الذهب الشديدة الناقلية. فإذا طبقنا الآن حقلاً مغنطيسياً قوياً، فإن زاوية هُلّ تنحو باتجاه 90^{o}. ونتيجة لذلك يكون التيار متعامداً محلياً مع الحقلين المغنطيسي والكهربائي. هذا يعني أن على التيار أن يجري حول المركز الذهبي، لأن الحقل المغنطيسي، في المحصلة، يُبعِد التيار عن ذلك المركز. ونظراً إلى أن ناقلية نصف الناقل ضعيفة مقارنة بناقلية الذهب، تكون هذه حالة مقاومة عالية للتجهيزة. يمكن للمقاومة المغنطيسية لتجهيزة من هذا النوع أن تصل إلى عدة مئات بالمئة، وهذه تجهيزة عالية السرعة من حيث المبدأ مع ضجيج منخفض جداً. أما عيوبها فهي أن نصف الناقل يجب أن يكون عالي الجودة وعالي الحركية. وهذه أنصاف نواقل تنميتها شديدة الصعوبة وتجب

(*) التردد السيكلتروني هو تردد جسيم مشحون يتحرك متعامداً مع اتجاه حقل مغنطيسي متجانس (المترجم).

تنميتها عادة باستعمال تقنيات التنمية البلورية بالحزمة الجزيئية (Molecular Beam Epitaxy) MBE الصعبة النقل إلى الصناعة بسبب إنتاجيتها الضعيفة. يُضاف إلى ذلك أن المقاومة المغنطيسية تكون متناظرة في الحقل المطبق، وهذا يقتضي جعل التجهيزة منحازة على نحو ملائم للتشغيل في الحالة الخطية. ومثالياً، يجب أن يوفِّر الانحياز زاوية هُلّ تساوي نحو 45^o، أي إن $\omega_c\ \tau = 1$. ذلك يؤكِّد من جديد الحاجة إلى أنصاف نواقل ذات حركية عالية جداً مع قيمة كبيرة لـــ τ كي يكون حقل الانحياز معقولاً.



الشكل 3.13 رسم مضخَّم لتجهيزة مقاومة مغنطيسية هائلة ذات أربع نهايات. تتكون هذه التجهيزة من حلقة نصف ناقلة (مخطَّطة) مع أسطوانة مركزية مملوءة بمعدن شديد الناقلية.

5.2.13 المقاومة المغنطيسية العملاقة في أغشية رقيقة متعددة الطبقات

Giant magnetoresistance in multilayered thin films

سوف نستقصي الآن مفعول المقاومة المغنطيسية العملاقة GMR في أغشية رقيقة متعددة الطبقات، بشيء من التفصيل. يمكن ترتيب الطبقات المتعددة بحيث تكون زخوم الطبقات المغنطيسية المتتالية مصطفة بتوازٍ متعاكس حين انعدام الحقل المغنطيسي. ويتحقَّق ذلك باختيار السماكة الصحيحة لطبقة فاصلة غير مغنطيسية بحيث يكون القرْن التبادلي(*) Exchange coupling بين طبقتين مغنطيسيتين عبر الفاصل سالباً. يؤدي دور الوسيط في هذا القرْن التبادلي إلكترونات الناقلية في طبقة الفاصل ويهتز بدور يساوي سماكة طبقة الفاصل المعطاة بسطح فِرمي الخاص بها. وفي حالة طبقات Co-Cu مكدَّسة بالاتجاه (111)، على سبيل المثال، يكون القرْن قرن مغنطيسية مضادة شديداً عندما تساوي سماكة النحاس نحو 8.5 Å. وتظهر ذروة ثانية للمغنطيسية المضادة عند سماكة نحاس تساوي نحو 20 Å.

(*) قوى هايزنبرغ الفاعلة بين الإلكترونات في الذرات المتجاورة التي تنجم عنها المغنطيسية الحديدية.

وبتطبيق حقل خارجي قوي بقدر كاف، تصطف مغنطيسيات جميع الطبقات المغنطيسية الحديدية. وبمرور تيار في تشكيلة تيار معامد للمستوي (Current Perpendicular to Plane) CPP أو تشكيلة تيار في المستوي Current-In-Plane CIP، تتغير المقاومة تبعاً للتوجيه النسبي للمغنطيسية في طبقات الـــ Co المتتالية، مع تغير مرافق في التيار (حين تطبيق جهد ثابت).

1.5.2.13 المقاومة المغنطيسية العملاقة في تشكيلة التيار في المستوي CIP -GMR

في حالة التيار في المستوي CIP، يكون الحقل الكهربائي منتظماً على طول الاتجاه الذي في المستوي. وأحد جوانب تشكيلة التيار في المستوي التي من السهل نسبياً فهم المقاومة المغنطيسية العملاقة فيها هو ذاك الذي يكون فيه متوسطَا المسارين الحرين المَرِنين $\ell_{\uparrow}$ و $\ell_{\downarrow}$ للتدويمين العلوي والسفلي أكبر كثيراً من سماكة الطبقات. حينئذ تخترق الإلكترونات عدة طبقات وسطياً بدون أن تتبعثر في أثناء انتقالها على طول الاتجاه الذي في المستوي. وحينئذ تكون المقاومة التي تُسهم بها كل قناة تدويم متناسبة مع معدل التبعثر الفعّال في كل قناة. دعنا نعطي معدل البعثرة الوسطي في كل طبقة Co/Cu متكررة الرمزين $1/\tau_{\uparrow}$ و $1/\tau_{\downarrow}$ للتدويمات التي هي محلياً أكثرية (علوية) وأقلية (سفلية). في التشكيلة المتوازية P، تكون مقاومة قناة تدويم الأكثرية ($R_{\uparrow}$) وقناة تدويم الأقلية ($R_{\downarrow}$) متناسبة حينئذ مع بـــ $1/\tau_{\uparrow}$ و $1/\tau_{\downarrow}$. وينجمع التيار الذي تُسهم به كل قناة تدويم على التوازي، فتساوي مقاومة المنظومة الكلية عندئذ:

$$R(P) = \frac{R_{\uparrow} R_{\downarrow}}{R_{\uparrow} + R_{\downarrow}} \tag{7.13}$$

أما في تشكيلة التوازي المتعاكس (AP)، فسوف يساوي معدل البعثرة الوسطي لكل قناة $\frac{1}{2}\left[1/\tau_{\uparrow} + 1/\tau_{\downarrow}\right]$، لأن كل قناة تدويم هي تدويم أكثري في نصف طبقات الـــ Co، وتدويم أقلي في النصف الآخر. ومرة أخرى، ونتيجة لغياب التبعثر بانقلاب التدويم، تنقل قناتَا التدويم التيار على التوازي، وتكون مقاومة المنظومة الكلية $R(AP) = \frac{1}{4}\,[R_{\uparrow} + R_{\downarrow}]$. ويكون التغيرُ في قيمة المقاومة حين الانتقال من التشكيلة P إلى التشكيلة AP مساوياً لــ:

$$\Delta R = R(AP) - R(P) = \frac{\left(R_{\uparrow} - R_{\downarrow}\right)^2}{4\left(R_{\uparrow} + R_{\downarrow}\right)} \tag{8.13}$$

وتعطى نسبة المقاومة المغنطيسية العملاقة، التي تُعرَّف بــ:

$$GMR = [R(AP) - R(P)]/R(P)$$

عند الحد الرقيق thin limit بــ:

$$GMR_{thin\,limit} = \frac{1}{4}\frac{(R_{\uparrow} - R_{\downarrow})^2}{R_{\uparrow}R_{\downarrow}} \qquad (9.13)$$

لاحظ أن:

$$\frac{R(AP) - R(P)}{R(P)} = \frac{G(P) - G(AP)}{G(AP)} = \frac{\Delta G}{G(AP)} \qquad (10.13)$$

حيث $G(P)$ و$G(AP)$ هما على التوالي الناقلية في التشكيلة P والتشكيلة AP. إن الصيغة الأخيرة أكثر ملاءمة للاستعمال في التحاليل النظرية، لأنه حينما يُسلَّط الضوء على ΔG يمكن عزل المقاومات التفرعية التي لا تُسهم في إشارة المقاومة المغنطيسية العملاقة GMR.

أما الحد المعاكس للحد "الرقيق" المذكور آنفا فهو الحد "السميك" الذي يكون فيه متوسط المسار الحر أصغر كثيراً من سماكة الطبقة. في الحد السميك، تُعامل الناقلية بوصفها محلية، وليس هناك من فرق بين ناقلية التيار في المستوي في حالة اصطفاف العزم المتوازي والمتوازي المتعاكس. لذا يكون $GMR_{thic\,limit} = 0$.

2.5.2.13 المقاومة المغنطيسية العملاقة في تشكيلة التيار المعامد للمستوي CPP-GMR

تُعتبر نظرية التيار المتدفق عمودياً على المستويات (CPP) أكثر تعقيداً من حالة التيار المتدفق في المستوي CIP. ففي حالة التيار المعامد للمستوي يجب أن يكون التيار ثابتاً على طول الاتجاه المتعامد مع المستويات. الحفاظ على تيار ثابت عبر حدود المادة يتطلب عادة تراكم شحنة وتدويم على سطوح الملتقيات بسبب الخصائص المختلفة للطبقات. وهذا ليس موجوداً في حالة التيار الذي في المستوي لأنه ليس هناك من تيار على طول الاتجاه العمودي على المستويات. ونتيجة لذلك، سوف تكون هناك انقطاعات في الكمون الكهربائي الساكن عند سطوح الملتقيات في حالة التيار المعامد للمستوي، يرافقها حقل كهربائي غير منتظم، إضافة إلى حواجز كمون كيميائية تنجم عن تراكمات الشحنة والتدويم.

سوف نُهمل هنا تلك التعقيدات، لأنها تتطلب معالجة متطوِّرة. حينئذ نستطيع وصف المقاومة المغنطيسية العملاقة الخاصة بالتيار المعامد للمستوي ببساطة باستعمال نموذج[9] فالِت Valet وفِرت Fert. فعلى سبيل المثال، إذا كانت لجميع الطبقات نفس البنية الإلكترونية، من السهل نسبياً بيان أن المقاومة في أيٍّ من قناتي التدويم، ضمن نموذج التيارين شبه القديم، تعطى بـــ:

$$R_\sigma = \frac{1}{A}\int dz\, \rho_\sigma(z) \qquad (11.13)$$

حيث A هي مساحة المستوي العمودي على تدفق التيار، و $\rho_\sigma(z)$ هي المقاومة النوعية المحلية المتناسبة مع معدل التبعثر المحلي للإلكترونات ذات التدويم σ. لذا إذا كانت لدينا طبقات مغنطيسية حديدية متعددة عددها يساوي N تفصل بينها طبقات فاصلة، فإن المقاومة في حالة الاصطفاف المتوازي للطبقات المغنطيسية تعطى بـــ:

$$R(P) = \frac{R_\uparrow R_\downarrow}{R_\uparrow + R_\downarrow} \qquad (12.13)$$

وتُمكِن كتابة R_σ بدلالة المقاومات النوعية المحلية للطبقات الفاصلة المغنطيسية وغير المغنطيسية $\rho_{F,\sigma}$ و ρ_N، وسمكاتها t_F و t_N:

$$AR_\sigma = N[\rho_{F,\sigma}\, t_F + \rho_N\, t_N] \qquad (13.13)$$

حينئذ تُعطى المقاومة في حالة الاصطفاف المتوازي المتعاكس بـــ $R(AP)= ¼\ [R_\uparrow + R_\downarrow]$. وهذا يؤدي إلى:

$$GMR(CPP) = \frac{1}{4}\frac{\left(R_\uparrow - R_\downarrow\right)^2}{R_\uparrow R_\downarrow} \qquad (14.13)$$

لم نتطرَّق حتى الآن إلا إلى مفاعيل البعثرة الجَسِيمة في المقاومة المغنطيسية العملاقة. وتدخل هذه المفاعيل من خلال مُدَّتَيْ استرخاء البعثرة المختلفتين $\tau_\uparrow$ و$\tau_\downarrow$ في المقاومتين النوعيتين الجَسِيمتين للتدويمين العلوي والسفلي. وهناك بعثرة إضافية تحصل عند الملتقيات بين المواد المختلفة، حينما يصطدم إلكترون من قطب CoFe، مثلاً، بسطح

الملتقى بين الــ CoFe والــ Cu. فإذا كانت بنية النطاق الإلكتروني متشابهة كثيراً في جهتي الملتقى، ظهرت حالة لها زخم مماثل موازٍ للملتقى عند نفس الطاقة على جانبي الملتقى، ويجتاز الإلكترون الملتقى بسهولة. من جهة أخرى، إذا كان التوافق بين النطاقات سيئاً، فمن الممكن ألاّ تكون هناك حالات متاحة للإلكترون ليذهب إليها عندما يجتاز الملتقى. ويتجلى مفعول عدم توافق النطاقات هذا في ظهور درجة كمون في وجه الإلكترون عند الملتقى تجعل احتمال تجاوز الإلكترون للملتقى صغيراً، واحتمال انعكاسه عنه كبيراً. ونظراً إلى أن حالات التدويم العلوي والتدويم السفلي عند سطح فِرمي مختلفة في المواد المغنطيسية الحديدية، فإن ذلك يفتح الإمكانية لتوافق نطاقات جيد في إحدى قناتي التدويم، وسيئ في القناة الأخرى. أما تراكيب المواد التي تُبدي مقاومة مغنطيسية عملاقة كبيرة فهي تلك التي يكون فيها توافق نطاقات جيد في قناة التدويم التي تحمل معظم التيار الكهربائي، في حين أن توافق النطاق يكون سيئاً في قناة التدويم الأخرى. ففي منظومات المقاومة المغنطيسية العملاقة المصنوعة من الــ Co/Cu، على سبيل المثال، ذات النمو في الاتجاه (111)، يوجد توافق نطاقات مثالي تقريباً في قناة الأكثرية وتوافق نطاقات سيئ في قناة الأقلية. ويؤدي التبعثر الارتدادي الناجم عن كمون الملتقى إلى ازدياد المقاومة، لأن التبعثر الارتدادي يؤدي إلى تيار أقل بسب انخفاض عدد حوامل الشحنة التي تعبر المنظومة. يمكن احتساب المفعول الصافي لكمونات الملتقى القائمة على التدويم الناجم عن البنية الإلكترونية تقريباً بإضافة مقاومات ملتقى تقوم على التدويم، r_σ إلى R_σ. إذن:

$$AR_\sigma = N[\rho_{F,\sigma}\, t_F + \rho_N\, t_N + 2r_\sigma] \qquad (15.13)$$

وفي نموذج فالِت – فِرت المعهود، يُعبَّر عن مقاومة الملتقى بدلالة عامل تدويم لامتناظر γ وفقاً لــ $r_{\pm\sigma} = r_0[1\mp\gamma]$. فمثلاً، في منظومات الــ CoFe-Cu، يساوي عامل التدويم اللامتناظر هذا نحو 0.7، ويُسهم على نحو ملحوظ في مفعول المقاومة المغنطيسية العملاقة.

أخيراً نلاحظ أن النماذج البسيطة المعروضة هنا لا تتضمن مفعول بعثرة انقلاب التدويم الذي يمزج قناتي التدويم ويجعل من نموذج التيارين عديم الفائدة. ومن الممكن توسعة نموذج فالِت – فِرت ليتضمن بعثرة انقلاب التدويم، لكننا لن نخوض في ذلك هنا.

3.13 رؤوس القراءة والذاكرة المغنطيسية

Read heads and MRAM

1.3.13 رؤوس القراءة ذات صمام التدويم

Spin valve read heads

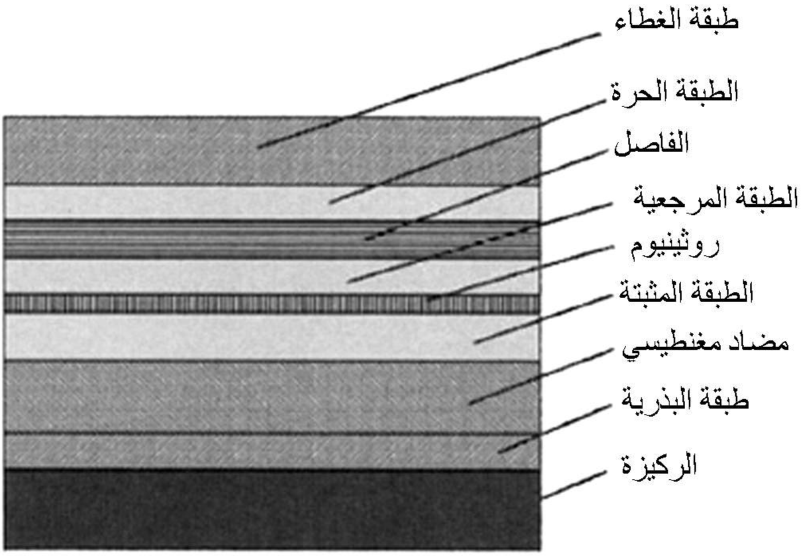
وفقاً لما ذُكِر سابقاً، ليست المقاومة المغنطيسية العملاقة، في حالة التيار الذي في المستوي CIP في المنظومات المتعددة الطبقات، حساسة كفاية لاستعمالها في رؤوس القراءة. وصمام التدويم هو تصميم يَستعمل تلك المقاومة على نحو مفيد. والفكرة هي أن تكون هناك طبقة واحدة تستجيب لحقل مغنطيسي خارجي، وطبقة ذات مغنطيسية ثابتة تعمل مرجعاً، وأن يُقلَّص القرْن فيما بين الطبقات المغنطيسية الحديدية. والبنية الأساسية لهذه التجهيزة هي التالية. أولاً هناك طبقة مرجعية (R) تتجه مغنطيسيتها باتجاه ثابت. وتأتي بعدها طبقة فاصلة معدنية (Cu عادة)، وتليها طبقة مغنطيسية حديدية ثانية هي الطبقة الحرة (F). وهذه الطبقة الأخيرة حرة الحركة استجابة لحقل مغنطيسي خارجي في المستوي. وبغية زيادة الحساسية، يجب ألاّ يكون هناك قرْن تبادلي قوي بين الطبقتين الحرة والمرجعية. وهذه ليست مشكلة عادة في التطبيقات الصناعية. ففي هذه التطبيقات، تُنمَّى الطبقات بسيرورة الترذيذ Sputtering التي تعطي ملتقيات الطبقة خشونة كافية لتقليص القرْن التبادلي بين الطبقات تقليصاً كبيراً. من جهة أخرى، تُسبب الخشونة الطويلة الموجة، أو تموجات الملتقى، ما يسمى بقرْن قشرة برتقال نييل (Ne'el orange peel) بين الطبقات المغنطيسية، ولذا يجب الانتباه إلى ضرورة ألاّ يكون هذا القرْن كبيراً إلى حد غير مقبول.

يتصف صمام التدويم بالبنية الطبقية التالية. تُوضَّع على الركيزة طبقة بِذْرة أولاً. تتكوَّن في الطبقات عادة بنية حُبَيْبية عمودية على طول اتجاه النمو، والغرض من طبقة البذرة هو تعزيز نمو حُبيْبات أكبر لتأمين النسيج البلوّري الصحيح (نسيج (111) عادة على طول اتجاه النمو). والـــ Ta هو طبقة بذرة شائعة تعطي حجم حُبيْبة يساوي نحو بضع عشرات النانومترات في الطبقات المنمَّاة فوقها. وفي الآونة الأخيرة، استُعملت الخليطة NiFeCr لأنها تعزِّز نمو حُبيْبات أكبر. ويكون النقل الكهربائي باتجاه متعامد مع الحُبيْبات، وتسبب حدود الحُبيْبات بعثرة تُسهم في المقاومة النوعية في كلتا قناتي التدويم.

لذا تكون الحُبيْبات التي هي أكبر مرغوب فيها لأن أي بعثرة مستقلة عن التدويم تخفض إشارة المقاومة المغنطيسية العملاقة. وفي البنية الأساسية المعروفة بصمامات التدويم القاعية BSV (Bottom Spin Valves)، تكون الطبقة التالية مغنطيسية حديدية مضادة، ومن أمثلتها الــ NiO والــ PtMn. وفي صمام التدويم القاعي البسيط، هناك طبقتان مغنطيسيتان حديديتان فقط، الأولى هي طبقة مرجعية من خليطة CoFe مرسبة فوق طبقة المغنطيسية المضادة عادة، ثم يأتي الفاصل Cu، والطبقة الحرة، وفي النهاية غطاء من الــ Ta يحمي كدسة الطبقات المتعددة. وتتكوَّن الطبقة الحرة عادة من الخليطة CoFe أو الطبقة المزدوجة CoFe/NiFe. وأما البنية الأساسية الأخرى فهي صمام تدويم القمة (Top Spin Valve) TSV، الذي تُنمَّى فيه الطبقة الحرة أولاً على طبقة البذرة، وتتبعها طبقة الفاصل Cu، ثم الطبقة المرجعية، فطبقة المغنطيسية الحديدية المضادة، وطبقة الغطاء.

والغرض من الطبقة ذات المغنطيسية الحديدية المضادة هو تثبيت اتجاه المغنطيسية في الطبقة المرجعية. وعلى وجه العموم، يخضع المغنطيس الحديدي، الموضَّع فوق طبقة مغنطيسية حديدية مضادة والملدَّن بعدئذ حرارياً في حقل مغنطيسي خارجي، إلى حقل صاف فعال باتجاه الحقل المطبق في أثناء التلدين. يسمى هذا الحقل الفعال بحقل التثبيت (Pinning field). إن فيزياء مفعول الانحياز التبادلي تستحق إفراد فصل خاص بها، ولن نناقش تفاصيلها هنا.

وبغية تحقيق استجابة خطية قدر الإمكان، يجب أن تكون الطبقة الحرة منحازة مغنطيسياً باتجاه عمودي على الطبقة المرجعية في حالة غياب الحقول الخارجية. يُضاف إلى ذلك أنه يجب أن يكون تصميم التجهيزة مستقراً وأن تكون استجابتها عكوسة. فحركة المغنطيسية اللاعكوسة تسبب ضجيجاً غير مقبول، ويمكن أن تزيح نقطة الانحياز الكهربائي أيضاً. ويتحقَّق الانحياز المغنطيسي عادة بوضع مغانط دائمة متاخمة للطبقة الحرة على أن يكون اتجاه مغنطيسيتها باتجاه الانحياز المرغوب فيه في الطبقة الحرة (متصالب Cross-track). والحقل المغنطيسي القوي الناتج عن المغانط الدائمة، والحقل المزيل للمغنطة الذي يميل لجعل مغنطيسية الطبقة الحرة تصطف على طول الحواف، يجعلان استجابة الطبقة الحرة في التجهيزة أصعب تغييراً من تلك التي لبنية صفيحية غير منحازة. أما درجة الجودة فتعبِّر عن مردود صمام التدويم من خلال متوسط تغيُّر المغنطيسية بالنسبة إلى الإشباع باتجاه الحقل المطبق. ويساوي مردود صمامات التدويم الشائعة 20–25%.



الشكل 4.13 مقطع عرضي لطبقات صمام التدويم القاعي.

وفيما يخص النقل، فإن البذرة والغطاء وطبقات المغنطيسية المضادة تمثّل ناقليات تشويشية وتنزع إلى قَصْر جزء من التيار وإبعاده عن الطبقات النشطة CoFe/Cu. لذا، من المرغوب فيه أن تكون هذه الناقليات التشويشية صغيرة قدر الإمكان. ومن حسن الطالع أن مواد المغنطيسية المضادة الشائعة التي من قبيل PtMn، وطبقات البذرة والغطاء التي تُصنع من الـــ Ta، تتصف بمقاومات نوعية من رتبة بضعة مئات الـــ μΩ-cm ولا تقصر التيار كثيراً.

ويوجد في صمام التدويم البسيط قَرْن مغنطيسي ساكن قوي بين الطبقة الحرة والطبقة المرجعية، إضافة إلى مفاعيل حافة[*] (Edge effects) تنجم عن التأثيرات المغنطيسية الساكنة المتبادلة فيما بين الطبقات. يُضاف إلى ذلك أن الطبقة المرجعية لا تستجيب للحقل الخارجي إلى حد ما. ويعمل كل من هذين المفعولين على تخفيض المقاومة المغنطيسية العملاقة لأنهما يخفضان المقدار الذي تدور بها مغنطيسية الطبقة الحرة بالنسبة إلى تلك الموجودة في الطبقة المرجعية. وصمام التدويم ذو المغنطيسية المضادة الصنعية[10] (Synthetic antiferromagnetic) SAF هو تصميم يهدف إلى تخفيض

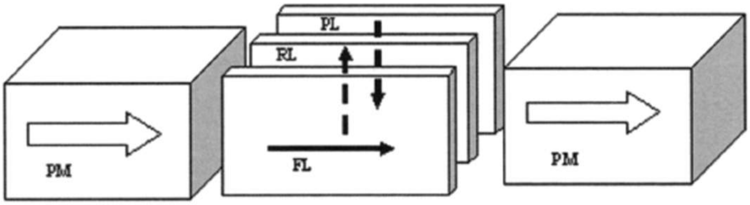
(*) التأثيرات المتبادلة بين مجموعتين بيئيتين على طول الحدود الفاصلة بينهما. ونظراً إلى أن منطقة الحدود تحتوي على مكونات مشترَكة بين المجموعتين إضافة إلى مكونات خاصة بها، يتصف مفعول الحافة عادة بتنوع وغنى وكثافة أكبر من تلك الموجودة في المجموعتين (المترجم).

كلٍّ من استجابة الطبقة المرجعية والقرْن المغنطيسي الساكن بين الطبقتين المرجعية والحرة. والفكرة الأساسية هنا هي إضافة طبقة مغنطيسية أخرى، هي طبقة مثبَّتة، ذات اتجاه مغنطة ثابت مع قرْن مغنطيسية مضادة قوي جداً بالطبقة المرجعية. حينئذ يعمل الحقل المغنطيسي المنبثق من الطبقتين المثبتة والحرة على تكوين حلقة مغلقة بين الطبقتين، وهذا ما يقلِّص كثيراً القرْن المغنطيسي الساكن بالطبقة الحرة. يُضاف إلى ذلك أن الطبقتين المثبَّتة والمرجعية تسلكان معاً سلوك مغنطيسية مضادة مع عدم وجود استجابة وسطية ذات قيمة لحقل خارجي. وذلك يُقلِّص دوران الطبقة المرجعية استجابة لحقل خارجي.

يُري الشكل 4.13 التصميم الأساسي لصمام التدويم ذي المغنطيسية المضادة الصنعية SAF. أولاً هناك طبقة البذرة المعهودة، تليها طبقة مغنطيسية مضادة تُثبِّت الطبقة المثبَّتة بواسطة مفعول الانحياز التبادلي. وتأتي بعد الطبقة المثبَّتة طبقة رقيقة جداً من الروثينيوم تفصل بين الطبقتين المثبَّتة والمرجعية. يتصف الروثينيوم بخاصية توفير قرْن مغنطيسية مضادة قوي جداً من رتبة الــ 1 erg/cm^2 بين الطبقتين المثبَّتة والمرجعية عندما تكون سماكة الروثينيوم[11] نحو 8 Å. ويلي الطبقة المرجعية فاصل نحاسي عادة، ثم الطبقة الحرة والغطاء.

وفي حين أن صمام المغنطيسية المضادة الصنعية يمثِّل تصميماً محسَّناً مغنطيسياً مقارنة بصمام التدويم البسيط، يبدو أول وهلة أنه يجب أن توجد فيه إشارة مقاومة مغنطيسية عملاقة أقل من تلك الموجودة في صمام التدويم البسيط. والسبب هو أن الطبقة المثبَّتة وطبقة الــ Ru هما طبقتان شديدتا النقل الكهربائي وتقصران التيار. يُضاف إلى ذلك أن الطبقتين المثبَّتة والمرجعية هما دائماً في تشكيلة التوازي المتعاكس، ولذا تسببان مقاومة إضافية لأي إلكترون مهما كان التوجيه في الطبقتين المرجعية والحرة. ويؤدي ذلك إلى زيادة المقاومة في التشكيلة المتوازية أكبر من الزيادة في تشكيلة التوازي المتعاكس، ولذا نتوقع حصول تناقص في قيمة المقاومة المغنطيسية العملاقة، نتيجة لكل من انخفاض قيمة ΔG وازدياد الناقلية في تشكيلة التوازي المتعاكس $G(AP)$. أما في الواقع، فتكون إشارة المقاومة المغنطيسية العملاقة في صمامات التدويم ذات المغنطيسية المضادة الصنعية أعلى منها في صمامات التدويم البسيطة. ويكمن جزء من السبب في البنية الإلكترونية للــ Ru بالنسبة لتلك الخاصة بالــ Co (أو CoFe). تذكَّر أن ثمة عند ملتقى الــ CoFe/Cu توافق نطاقات مثالياً تقريباً (للنسيج (111)) في قناة الأكثرية، في حين أن هناك عدم توافقَ نطاقاتٍ كبير في قناة الأقلية. ويُسهم التبعثر الحاصل عند

الملتقى، والقائم على التدويم، في مفعول المقاومة المغنطيسية العملاقة لأنه يؤدي إلى مزيد من التخفيض في ناقلية قناة الأقلية بالنسبة إلى ناقلية قناة الأكثرية مقارنة بما يقوم به التبعثر الجَسِيم وحده. وعند الملتقى CoFe/Ru يتبادل توافق وعدم توافق النطاقات موقعيهما[12]: احتمال كبير لانعكاس إلكترونات التدويم الأكثري الواردة إلى الملتقى CoFe/Ru من CoFe، في حين أن ثمة احتمالاً عالياً لانتقال إلكترونات التدويم الأقلي عبر طبقتي الـــ Ru وطبقة الـــ CoFe المثبَّتة حيث تتبعثر بسرعة. لذا فإن البعثرة القائمة على التدويم عند الملتقى CoFe/Ru تعمل أيضاً على تعزيز عدم تناظر الناقلية بين التدويمين الأكثري والأقلي، وهذا يزيد المقاومة المغنطيسية العملاقة.



الشكل 5.13 رسم مضخَّم لطبقات مغنطيسية، في رأس قارئ مكوَّن من صمام تدويم محيَّز بمغنطيس دائم، وتظهر فيه اتجاهات مغانط الانحياز في الطبقة الحرة (FL)، والطبقة المرجعية (RL)، والطبقة المثبَّتة (PL). الاتجاه $\vec{x}$ هو الاتجاه الأفقي، والاتجاه $\vec{z}$ هو الاتجاه الشاقولي.

2.3.13 منحنيات تابع التحويل في صمام التدويم

Spin valve transfer curves

سوف نستقصي الآن جهد خرج صمام تدويم، جيد التصميم وذي انحياز صحيح، الذي يتولد نتيجة حركة وسط الخزن المغنطيسي أمام الصمام بالاتجاه الطولاني. إذا كان انحياز صمام التدويم صحيحاً، كانت مغنطيسية الطبقة الحرة موازية لمستوي الوسط، وكانت مغنطيسية الطبقة المرجعية والطبقة المثبَّتة عمودية عليه. يبين الشكل 5.13 مخططاً مضخَّماً لهذه التجهيزة. يحصل تحسُّس جهد الإشارة بتمرير تيار ثابت عبر صمام التدويم وقياس الجهد الناجم على طرفيه. وتتحدَّد نقطة الانحياز المناسبة بموازنة الحقل في الطبقات المغنطيسية الناجم عن التيار في التجهيزة مع المغنطيسية الساكنة فيما بين الطبقات وضمنها والمفاعيل التبادلية بين الطبقات المؤثرة في تلك الطبقات.

تحصر تأثيرات المغنطيسية الساكنة مغنطيسية الطبقة في مستوي الطبقة، ولذا لا تستجيب الطبقة الحرة إلا لمركَّبتي الحقل المغنطيسي $\hat{x}$ و $\hat{z}$ فقط. وإذا كان مسلك التسجيل على وسط التسجيل المغنطيسي عريضاً كفاية مقارنة برأس القارئ، وكان رأس القارئ متمركزاً في المسلك، أمكننا إهمال مركبة الحقل المتصالبة مع المسلك، وهذا ما سوف نفعله هنا. وليست المركبة الشاقولية للحقل متجانسة، بل تضمحل مع ازدياد z حتى في حالة عدم وجود القارئ. وتتسبب الحُجُب الموجودة أمام القارئ وخلفه في اضمحلال الحقل فيه بسرعة أكبر بسبب تسرب السيالة المغنطيسية من القارئ إلى الحُجُب. وتعتمد شدة الحقل الفعلية التي يراها القارئ حينئذ جداً على مغنطيسية وسط التسجيل، وعلى المسافة الفاصلة بين الرأس والوسط، والمسافة الفاصلة بين الحجاب والحجاب، وتتناسب مباشرة مع جداء مغنطيسية الوسط M_r وسماكته t. وفي حالة تصميم معين للقارئ ومسافة فاصلة بين الرأس والوسط، يمكن وضع القارئ مباشرة فوق منطقة من المسلك ورسم منحني جهد خرج القارئ منسوباً إلى الجهد عند نقطة العمل الساكنة (أي عند عدم وجود حركة للوسط) بدلالة الجداء $M_r t$ الخاص بالوسط. أو يمكن تطبيق حقل خارجي متجانس عوضاً عن استعمال وسط متحرك. ويتخامد هذا الحقل أيضاً على طول ارتفاع القارئ، ومع ذلك يمكن رسم منحني جهد الخرج بدلالة شدة الحقل المطبق.

يتصف منحني تابع تحويل صمام التدويم بالشكل التالي. في حالة انعدام الحقل الخارجي، تكون مغنطيسيتا الطبقتين الحرة والمرجعية متعامدتين، ويساوي جهد الإشارة صفراً، لأن القياس يحصل بالنسبة إلى نقطة العمل الساكنة. ونُخضِع الآن القارئ لحقل موجه نحو الأعلى على طول المحور z، إما بتحريك القارئ إلى منطقة المغنطيسيتين على طرفيها متعاكستين، أو بتطبيق حقل خارجي. ويؤثر الحقل بعزم دوران في مغنطيسية الطبقة الحرة التي تدور بزاوية θ نحو الأعلى. ومع تناقص الزاوية بين مغنطيسيتي الطبقتين الحرة والمرجعية، تتناقص المقاومة، ويتناقص الجهد المطبق على القارئ وجهد الإشارة. وفي حالة الحقول الصغيرة، يكون دوران مغنطيسية الطبقة الحرة صغيراً، وتساوي المقاومة بالنسبة إلى نقطة العمل الساكنة:

$$R = R_0 + \frac{\Delta R}{2}\left[1 - \cos(\pi/2 - \theta)\right] \approx R_0 + \frac{\Delta R}{2}\left[1 - \theta\right] \quad (16.13)$$

يتصف منحني تابع التحويل بأنه تابع خطي للإثارة ($M_r t$ أو شدة الحقل المطبق). لكن إذا تابعنا زيادة الإثارة، أصبح جهد الإشارة تابعاً غير خطي لها عندما تصبح زاوية الدوران كبيرة، ولا نستطيع حينئذ تقريب $\sin\theta \approx \theta$. وعندما تكون الإثارة شديدة بقدر كاف، تصبح الطبقة الحرة في النهاية موازية للطبقة المرجعية، مع قيمة دنيا لجهد الإشارة تساوي $|V_-|$. ويؤدي المزيد من زيادة الإثارة في النهاية إلى بدء الطبقة المثبَّتة في الدوران عندما يصبح حقل الإثارة أقوى من الحقل الفعال الذي يقرن الطبقتين المرجعية والمثبَّتة، لكن ذلك لا يظهر جلياً في إشارة الخرج.

وإذا انطلقنا بدلاً من ذلك من نقطة العمل الساكنة وطبقنا إثارة في الاتجاه $\hat{z}$، ازدادت θ. في البداية، يزداد جهد الإشارة خطياً مع الإثارة، ويبدأ بالتغيُّر ليصبح لاخطياً مع الزيادة الإضافية لــ θ. وعند نقطة معينة، تصل θ إلى حد أقصى مترافقة مع جهد إشارة أعظمي يساوي V_+. ويؤدي المزيد من زيادة الإثارة إلى بدء الطبقة المرجعية بالدوران على طول اتجاه حقل الإثارة. فيخفض ذلك θ ويتناقص جهد الإشارة. وإذا تابعنا زيادة الإثارة، أصبحت الطبقة المرجعية في النهاية موازية للطبقة الحرة، ووصلت الإشارة إلى أدنى مستوياتها.

يُستعمل صمام التدويم الجيد التصميم وذو الانحياز الصحيح في المنطقة الخطية من منحني تابع التحويل فقط. لكن إذا كانت $\theta > 0$ في حالة السكون، كانت القيمة القصوى الموجبة لجهد الخرج أكبر من القيمة الدنيا المطلقة، ويقال إن القارئ شديد الانحياز. وفي المقابل، إذا كانت $\theta < 0$ في حالة السكون، كانت القيمة القصوى الموجبة لجهد الخرج أصغر من القيمة الدنيا المطلقة، ويقال إن القارئ ضعيف الانحياز. وتتصف القوارئ الشديدة والضعيفة الانحياز بمنحنيات تحويل غير خطية. وتنجم منحنيات التحويل غير الخطية أيضاً عن حقل الانحياز الضعيف جداً الذي تولِّده مغانط دائمة، وتلك حالة يكون فيها منحني التحويل غير خطي عند جهود الإشارة الموجبة والسالبة. ونظراً إلى أن دارات معالجة الإشارة تتطلب إشارة خطية، فإن عدم الخطية يؤدي إلى تكوُّن ضجيج، يسمى بضجيج التشويه اللاخطي. وحتى حقول الانحياز التي هي أضعف تؤدي إلى عدم استقرار القارئ وإلى ظهور حلقات مفتوحة في منحني تابع التحويل. وتمثِّل العلاقة بين ضجيج التشويه اللاخطي والحساسية مأزقاً حقيقياً، لأنه عندما يُجعل القارئ أصغر، تجب زيادة الحساسية. وتؤدي زيادة الحساسية دائماً إلى توليد ضجيج تشويه لاخطي أو إلى قارئ غير مستقر.

3.3.13 تصغير محسَّات صمام التدويم وزيادة كثافتها

Scaling and extendability of spin value sensors

يُعطى مطال جهد إشارة صمام تدويم منحاز بالتيار بـــ:

$$\Delta V = I_b R_S \frac{w}{h}\frac{\Delta R}{R}\eta \qquad (17.13)$$

حيث I_b هو تيار الانحياز، و w و h هما عرض وارتفاع المُحِسّ، و R_S هي المقاومة الصفيحية لكدسة الطبقات، و $\Delta R/R$ نسبة المقاومة المغنطيسية (للطبقة الصفيحية)، و η هو المردود المغنطيسي للتجهيزة. وبغية الإبقاء على نسبة الإشارة إلى الضجيج ثابتة مع ازدياد الكثافة في وحدة المساحة حين تناقص حجم القارئ، يجب أن يبقى جهد إشارة القارئ ثابتاً تقريباً. ويُعتقد عموماً أن استعمال قوارئ صمام التدويم يمكن أن يُوسَّع حتى كثافات سطحية تساوي $100\text{-}150\ \text{Gbit/in}^2$. وسوف نناقش الآن ما الذي يحد من إمكان توسعتها.

أولاً، يبدو أن نسبة المقاومة المغنطيسية محدودة بنحو 20%. لقد حصلت تحسينات كبيرة في هذه النسبة منذ صمامات التدويم الأولى، وتحقَّقت تلك التحسينات بفضل جهود هائلة بذلها الباحثون. وأتت بعض التحسينات من بحوث في المواد التي أدت إلى طبقات بذرة ومواد مغنطيسية مضادة أفضل. وأتى بعضها الآخر من تحسين تقنيات المعالجة التي مكَّنت من صنع طبقات نحاس وطبقات حرة أرق، وتحكُّم أفضل في التخصُّر المغنطيسي (Magnetostriction) واللاتناحيات، وتحقيق ملتقيات أفضل. وأخيراً، تحقَّقت تحسينات أيضاً من خلال اختراعات جديدة، منها الطبقات المرآتية (Specular layers)، وهي طبقات أكسيدية تغطي الطبقة الحرة. لا تستطيع إلكترونات النقل دخول الأكسيد، بل تنعكس عائدة إلى الطبقة الحرة. وإذا كان الملتقى بين الطبقة الحرة والغطاء الأكسيدي ناعماً بقدر كافٍ، كان الانعكاس قريباً من المرآتي. ولا يعاني الانعكاس المرآتي فقد الزخم في المستوي الموازي لسطح الملتقى، ولذا لا يؤدي إلى نشوء مقاومة للتيار المتدفق موازيا للملتقى. وتتصف إلكترونات تدويم الأقلية عادة بمتوسط مسار حر قصير جداً في الطبقة الحرة وتتبعثر عدة مرات في أثناء انتقالها عبر الطبقة الحرة، ولذا لا يؤثر التبعثر المرآتي كثيراً في الحوامل الأقلية. ومن جهة أخرى، تتصف إلكترونات تدويم الأكثرية بمتوسط مسار حر أطول من سماكة الطبقة الحرة. لذا يكون للتبعثر المرآتي تأثير كبير نسبياً في مقاومة إلكترونات تدويم الأكثرية ويعزِّز عدم تناظر

حساسيات تدويم الأقلية والأكثرية، وهذا ما يزيد من نسبة المقاومة المغنطيسية. لكن برغم كل هذه التحسينات المهمة (والمُكلفة!)، فإن من المستبعد أن توجد صمامات تدويم ذات نسبة مقاومة مغنطيسية تتجاوز 20%.

ومن العوامل الكابحة الأخرى تسخين جول الناجم عن تبديد القدرة في صمام التدويم. تعزِّز درجات الحرارة العالية تغلغل الذرات في طبقات الصمام التدويمي، وبخاصة على طول الحواف الحُبَيْبية والمتعامدة غالباً مع سطح الملتقى. وهذا ما يجعل الملتقيات أكثر اتساعاً مؤدياً إلى مزيد من البعثرة المستقلة عن التدويم في الملتقيات. ويؤدي تغلغل الـــ Mn أيضاً إلى تدهور شديد في خصائص الطبقات المغنطيسية. ولذا يجب ضبط تيار الانحياز عند مستوى منخفض كافٍ لمنع تسخين جول من إتلاف قارئ صمام التدويم قبل انقضاء مدة الحياة المتوقعة لسواقة القرص (أو على الأقل قبل انقضاء أجل الكفالة!). تتبدَّد الحرارة المتولِّدة في صمام التدويم أولاً عبر السطوح العلوية والسفلية وتذهب إلى الحُجُب المعدنية الكبيرة الحجم وإلى مبادِلات حرارية جيدة. وحين تقليص حجم صمام التدويم، تبقى المقاومة ثابتة تقريباً، وتتقلَّص مساحة سطح نقل الحرارة إلى الحُجُب والمبردات. ولذا يجب تخفيض تيار الانحياز حين تصغير حجم صمام التدويم.

أخيراً، تنخفض كفاءة صمام التدويم المحيَّز مغنطيسياً بمغانط دائمة مع تناقص حجم المُحِس. وسبب ذلك هو أنه عندما يكون الحقل الناجم عن المغانط الدائمة كبيراً كفاية لجعل المغنطيسية على طول حواف القارئ مستقرة عمودياً على الحافة، سوف يكون الحقل كبيراً كفاية لمنع المغنطيسية التي على مسافة من الحافة باتجاه الداخل من التأثير. حينئذ تكون هناك منطقة نشطة في مركز المحس مسؤولة عن توليد الإشارة. وعندما يتقلَّص المُحِس، لا تتقلص مناطق الحافة الخاملة، ولذا يجب أن تتقلَّص المنطقة النشطة.

لكن ماذا نستعمل عندما تصل صمامات التدويم ذات التيار الذي في المستوي CIP إلى حدودها القصوى وتنعدم إمكانات المزيد من التطوير فيها؟ تكمن إحدى الإمكانيات في استعمال صمامات التدويم ذات التيار المتعامد مع المستوي CPP التي يجري فيه التيار عمودياً على مستويات الطبقات، بدلاً من أن يجري فيها. من جهة أولى، تتصف نسبة المقاومة المغنطيسية للتيار المعامد للمستوي بأنها أصغر كثيراً من تلك التي في صمامات التدويم ذات التيار الذي في المستوي. ومن الجهة الأخرى، ربما لن يحد تسخين جول من تيار الانحياز بنفس القدر الموجود في حالة التيار الذي في المستوي.

ويعود ذلك إلى جعل الحُجُب نفسها تماسات. فحذف الطبقات العازلة بين صمام التدويم والحُجُب وجعلها تتماس مباشرة معاً يعني تبديد الحرارة بكفاءة أعلى. وبذلك قد يكون من الممكن زيادة تيار الانحياز إلى أكثر مما يلزم حتى لو لم تُمكِن زيادة نسبة المقاومة المغنطيسية. ويزداد تعقيد المسألة بحقيقة أن كثافات التيار الكبيرة يمكن أن تسبب عدم استقرار مغنطيسي نتيجة ظاهرة تدعى نقل زخم التدويم (Spin momentum transfer). ويجب أن تسعى تصاميم صمامات التدويم ذات التيار المتعامد مع المستوي إلى تحقيق كثافات سطحية عالية، وذلك لأن مقاومة التيار المعامد للمستوي صغيرة جداً. إن جداء المقاومة بالمساحة السطحية، وهو مقدار جوهري للتجهيزات ذات التيار المتعامد مع السطح، لا يزيد على $0.1\ \Omega\mu m^2$. وكي يكون جهد الإشارة مقبولاً، يجب أن تكون مقاومة التجهيزة من رتبة الـــ $10\ \Omega$ على الأقل. هذا يعني أن مساحة التجهيزة يجب ألاّ تزيد على $0.01\ \mu m^2$، أو يجب أن تكون أبعاد التجهيزة الخطية أقل من نحو 100 nm.

4.3.13 رؤوس القراءة ذات المقاومة المغنطيسية النفقية

Tunneling magnetoresistive read heads

في الواقع، لن يثق معظم مصنِّعي سواقات الأقراص بصمامات التدويم ذات التيار المعامد للمستوي إذا لم تصل الكثافات السطحية إلى $200\text{-}400\ Gbit/in^2$. ويبدو أن المقاومة المغنطيسية النفقية يمكن أن تجسّر الفجوة بين صمامي التدويم، ذي التيار الذي في المستوي وذي التيار المعامد للمستوي، في الرؤوس القارئة. تظهر المقاومة المغنطيسية النفقية عندما تفصل طبقة رقيقة عازلة، من أكسيد الألمنيوم عادة، بين طبقتين معدنيتين مغنطيسيتين، ويجري التيار من طبقة ناقلة إلى أخرى عبر الحاجز العازل. وتعتمد مقاومة هذه الوصلة النفقية كثيراً على سماكة الحاجز وتزداد أسِّياً معها. والخاصية المتأصلة في تلك المقاومة، الموجودة في صمامات التدويم ذات التيار المعامد للمستوي، هي أن جداء المقاومة في مساحة الوصلة يقع عادة في مجال الـــ $\Omega\mu m^2$. أما مصدر القلق الحقيقي فيكمن في أن الاستجابة الترددية لدارة تحتوي على وصلة نفقية تعتمد إلى حد كبير جداً على مقاومة وسعة الوصلة. وكي تكون الاستجابة الترددية عريضة بقدر كاف لاستعمال الوصلة في سواقة قرص، أي تساوي 500 MHz على الأقل، يجب ألاّ تزيد مقاومة الوصلة على بضعة مئات الأوم. فمثلا، إذا كان بُعدا الوصلة $100\ nm \times 100\ nm$، فإن ذلك يعني أن جداء المقاومة بالمساحة *RA* يجب أن يساوي نحو بضعة $\Omega\mu m^2$ فقط. ويُترجم

هذا إلى سماكة حاجز تقل عن 10 Å. أما كيفية صنع حاجز رقيق متجانس على كامل الرقاقة بوثوقية عالية وإنتاجية مقبولة فتمثِّل معضلة تصنيع تقانية حقيقية.

وتعتمد المقاومة المغنطيسية النفقية، على غرار مفعول المقاومة المغنطيسية العملاقة، على الزاوية θ بين مغنطيسيتي الطبقتين المغنطيسيتين الحديديتين، ويمكن كتابتها على النحو التالي:

$$R = R_0 + \frac{\Delta R}{2}\left[1 - \cos(\pi/2 - \theta)\right] \approx R_0 + \frac{\Delta R}{2}\left[1 - \theta\right] \qquad (18.13)$$

حيث R_0 هي المقاومة في حالة التوازي. برغم اكتشاف المقاومة المغنطيسية النفقية قبل مدة طويلة، لم يكن من الممكن حتى عهد قريب جداً رصد قيمة لها ذات أهمية عند درجة حرارة الغرفة. وانقضت مدة إضافية لتحقيق تقنيات توضيع تمكِّن من صنع وصلات نفقية لاستعمالها في رؤوس القراءة. تعتمد نسبة المقاومة المغنطيسية النفقية كثيراً على انتقاء المواد وظروف المعالجة. أما مفعولها فهو كمومي كلياً وغير مفهوم تماماً في الوقت الراهن. إلا أن نموذجاً بسيطاً وضعه جوليير Julliere يُعبِّر عن الناقلية المغنطيسية النفقية بـــ:

$$\frac{G(P) - G(AP)}{G(AP)} = \frac{2P^F P^R}{1 - P^F P^R} \qquad (19.13)$$

يمثِّل P^F وP^R في هذه المعادلة استقطابَي التدويم في الطبقة الحرة (F) والطبقة المرجعية(R) . ويُعرَّف هذان الاستقطابان بأنهما جداء احتمالي العبورين النفقيين $t_\uparrow$ و$t_\downarrow$ في كثافتي الحالات عند سطح فِرمي $D_\uparrow$ و $D_\downarrow$ لكل اتجاه تدويم (↑ و↓) عند كل قطب (F أو R):

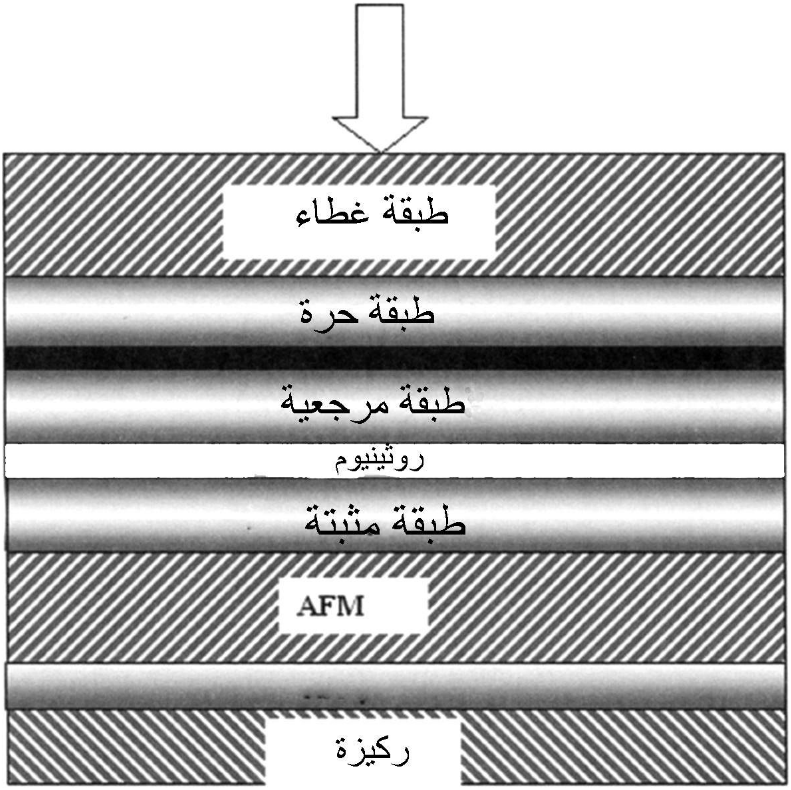
$$P = \frac{t_\uparrow D_\uparrow - t_\downarrow D_\downarrow}{t_\uparrow D_\uparrow + t_\downarrow D_\downarrow} \qquad (20.13)$$

برغم بساطة هذا نموذج واقتصاره على بعض الحالات فقط، فإنه يُستعمل كثيراً لتفسير البيانات التجريبية؛ فمنه يمكننا الاستدلال على أن المقاومة المغنطيسية النفقية حساسة جداً لبنية القطبين والحاجز الإلكترونية التي تتضمن فجوة نطاق في مادة الحاجز وانزياحات نطاقات الموازنات بين إلكترونات التدويم الأكثرية والأقلية في القطبين

والحاجز. ومن المنطقي الاشتباه بأن تكون حالات الملتقى مهمة جداً لأنها يمكن أن تغيِّر كيفية انتقال قرْن حالات الإلكترون من القطبين إلى الحاجز. وقد أظهرت تجارب دقيقة أن ذلك يحصل فعلاً. على سبيل المثال، يمكن لحشر بضعة أنغسترومات من الـــ Cr بين أحد القطبين والحاجز أن يقضي على المقاومة المغنطيسية كلياً.

يبين الشكل 6.13 تصميماً شائعاً لرأس قراءة باستعمال مقاومة مغنطيسية نفقية. تماثل هذه البنية الطبقية بنية صمام التدويم ذي التيار الذي في المستوي بعد الاستعاضة عن الفاصل النحاسي بحاجز عازل. أما الفرق الأساسي فهو أن التيار يتدفق باتجاه معامد للطبقات، ولذا ليس هناك من نهايات أو تماسات في الجوانب يجب عزلها عن الحُجُب. بل إن الحُجُب نفسها يمكن أن تُستعمل تماسات. ومن مزايا ذلك إمكان وضع كدسة الطبقات بتماس حراري أفضل مع الحُجُب، وهذا يساعد على تبديد حرارة كدسة الطبقات.

برغم أن تصميم وتكديس الطبقات يبدوان مشابهين لما هو موجود في صمامات التدويم ذات التيار الذي في المستوي، يثير قارئ الوصلة النفقية عدة تساؤلات مهمة تجب الإجابة عنها قبل إمكان تسويق سواقات أقراص ذات رؤوس قراءة نفقية. وأول تلك التساؤلات ذو صلة بالوثوقية. فوثوقية صمامات التدويم محدودة بتبديد الطاقة فيها نتيجة لتسخين جول. فإذا أصبح قارئ صمام التدويم حاراً جداً، تغلغلت الذرات بين الطبقات المختلفة مدنِّية الأداء الكهربائي والمقاومة المغنطيسية. وفي حالة القوارئ النفقية، ثمة أنماط أخرى من التدهور أكثر أهمية. ومن أمثلة ذلك انهيار العزل الكهربائي في الحاجز النفقي. إذا طبق فرق جهد كبير جداً على جانبي طبقة عازلة، حصل انهيار للعازل الكهربائي بسبب تأيُّن المادة داخله وحصول انفراغ شديد للشحنة. لذا يجب أن يكون جهد الانحياز في القوارئ النفقية منخفضاً بقدر كاف لدرء انهيار العازل. يُضاف إلى ذلك أن الحاجز النفقي فائق الرقّة، ويتكون من بضع طبقات ذرية عديمة الانتظام وقد تكون ممتلئة بالثقوب. ويتوقَّع أن تمثِّل هذه العيوب نقاط ضعف يمكن أن يحصل فيها نوع من الانهيار قبل حصول الانهيار العادي للعازل الكهربائي. أكثر من هذا أنه من غير المعروف حالياً مدى استقرار الحاجز الفائق الرقّة تجاه جهود انحياز منخفضة تُطبَّق مدداً طويلة من الزمن. ونظراً إلى أن الحاجز رقيق حتى السماكة الذرية تقريباً، يمكننا تخيل أن إعادة ترتيب بسيطة للذرات يمكن أن تغيِّر خصائص الحاجز، ومن ثمَّ خصائص القارئ.



الشكل 6.13 مقطع عرضاني لرأس قراءة مصنوع من مقاومة مغنطيسية نفقية. وقد أُشير إلى الحاجز النفقي بطبقة سوداء مصمتة. أما اتجاه التيار فهو متعامد مع المستوي وفقا لاتجاه السهم.

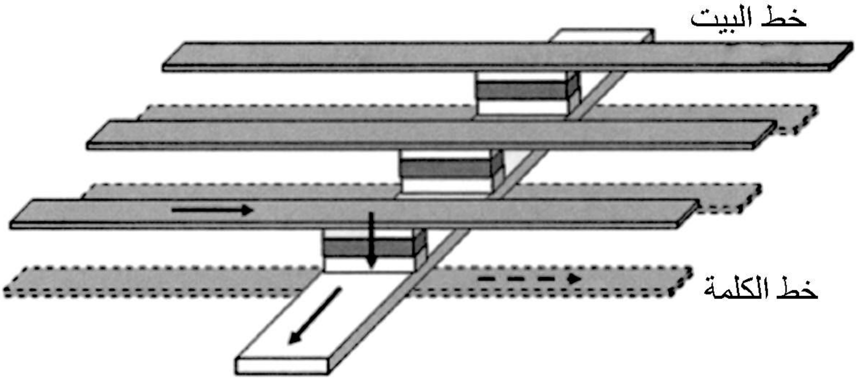
وثمة سؤال آخر يتعلق بالضجيج الإلكتروني المتولِّد في القارئ النفقي. تؤدي السيرورات النفقية عادة إلى ضجيج القذف (Shot noise) الذي ينجم عن القفز المتقطع للإلكترونات عبر الحاجز النفقي. ومن المعروف تماماً أن جهد هذا الضجيج يعطى بـــ:

$$V_n = \sqrt{2e|I|\Delta f\, R^2} = \sqrt{2eV\, R\Delta f} = \sqrt{2eV(RA)\Delta f / A} \qquad (21.13)$$

حيث Δf هو عرض المجال الترددي للضجيج، و $|I|$ هو التيار، و R المقاومة، و A مساحة التجهيزة. ومن الواضح أن هذا الضجيج يعتمد على مقاس التجهيزة بطريقة تختلف عن اعتماد ضجيج جونسون عليه في صمامات التدويم الذي يُعطى بـــ:

$$V_n = \sqrt{4k_B T\, R\Delta f} = \sqrt{4k_B T\, R_s\, w\Delta f / h} \qquad (22.13)$$

حيث R_s هي مقاومة الصفيحة، وw و h هما عرض وارتفاع القارئ. من الواضح أن مقاومة صمام التدويم ثابتة لأن R_s والنسبة الباعية w/h ثابتتان، في حين أن RA وجهد الانحياز V في القارئ النفقي هما الثابتان، وأن تناقص المساحة A يجعل جهد ضجيج القذف يزداد. وهذا ما يزيد القلق من أن نسبة الإشارة إلى الضجيج سوف تنخفض مع تقليص حجم التجهيزة، ومن ثمَّ مع ازدياد الكثافة السطحية للقوارئ النفقية.



الشكل 7.13 رسم مضخَّم لعنصر ذاكرة مقاومة مغنطيسية MRAM يتضمن خطوط بتات (غير متقطعة) وخطوط كلمات (متقطعة). تدل الأسهم غير المتقطعة على تدفق التيار في خط البت وعبر كدسة الطبقات النفقية. يجري التيار في خطوط البتات حين قراءة المعلومات فقط. أما حين الكتابة، فيجري التيار في خطَّي الكلمة والبت اللذين يتقاطعان عند البت التي تجري الكتابة فيها.

5.3.13 ذاكرة النفاذ العشوائي ذات المقاومة المغنطيسية MRAM

فتح مفعولا المقاومة المغنطيسية العملاقة والنفقية الباب أمام إمكان تحقيق ذاكرة النفاذ العشوائي غير المتلاشية RAM (Nonvolatile random access memory). تذكر أن ذواكر النفاذ العشوائي في الحاسوب، الديناميكية DRAM والديناميكية المتزامنة SDRAM، هي ذواكر متلاشية، بمعنى إنها لا تحتفظ بالمعلومات المخزونة فيها حين قطع التغذية الكهربائية عنها. والفكرة الأساسية في ذاكرة النفاذ العشوائي ذات المقاومة المغنطيسية MRAM (Magnetoresistive random access memory) هي أن المعلومات تُخزَن مغنطيسياً في بنية صغيرة من قبيل صمام تدويم أو قارئ نفقي، ولذا لا تتلاشى إذا حافظت التجهيزة على حالتها المغنطيسية.

يقوم معظم تصاميم الـــ MRAM الحالية على المقاومة المغنطيسية النفقية[13]. تبدو البنية الأساسية لهذه الذاكرة كالقارئ النفقي تماماً. فهي تتألف من طبقة مثبَّتة وحاجز نفقي وطبقة حرة (انظر الشكل 7.13). والنقطة الهامة هنا هي تصميم شكل التجهيزة بحيث تكون لمغنطيسية الطبقة الحرة حالتَا استقرار. على سبيل المثال، يمكن إعطاء التجهيزة شكل مستطيل، فهذا يوفر لاتناحياً للشكل أحادي المحور على طول المستطيل، وتكون الحالتان المستقرتان للمغنطيسية على طول المستطيل أيضاً. وتُمكِن زيادة استقرار هاتين الحالتين بإلغاء الحقول الشاردة من الطبقة المثبَّتة بواسطة طبقة مغنطيسية مضادة صنعية SAF (تفصل بين الطبقتين المثبَّتة والمرجعية طبقة روثينيوم رقيقة). وتُستعمل خطوط البتات لقراءة حالة التجهيزة: إذا كانت المغنطيسية موازية للطبقة المثبَّتة (أو الطبقة المرجعية في حالة الـــ SAF)، كانت المقاومة منخفضة وكانت التجهيزة في حالة الـــ 0، أما إذا كانت مغنطيسية الطبقة الحرة متعاكسة مع التجهيزة كانت في حالة الـــ 1. وتُكتب البت في التجهيزة باستعمال كلا خطَّي الكلمة والبت. يولِّد التياران الجاريان في الخطين حقلين مغنطيسيين يتصفان بأن كلاًّ منهما ضعيف إلى حد أنه لا يستطيع تغيير مغنطيسية أي عنصر بمفرده. ولكنهما يتضافران معاً عند العنصر الذي تجري الكتابة فيه مؤدِّيين إلى حقل كلي كبير كاف لتغيير الحالة المغنطيسية للعنصر.

الفرق الأساسي بين كدسة الـــ MRAM وكدسة القارئ النفقي هو أنه يمكن جعل الحاجز أكثر سماكة في الـــ MRAM، فالجهد على طرفي التجهيزة يُسبَر في الحالتين "العالية" و"المنخفضة"، وكلما كان الحاجز أسمك، كانت المقاومة أكبر، وكان استهلاك الطاقة أقل خلال عملية القراءة. أما مشاكل الـــ MRAM فتتعلق بصعوبات المعالجة: تجب مكاملة بنيان مكوَّن من أنصاف نواقل وأسلاك كثيفة مع معادن مغنطيسية وغير مغنطيسية. يُضاف إلى ذلك أن التحكُّم في أشكال التجهيزات المغنطيسية ومواقع خطوط البتات والكلمات يجب أن يكون دقيقاً جداً لضمان أن العناصر التي سوف يُكتب فيها هي التي تعمل في أثناء الكتابة فقط. وكل ذلك يعني سيرورات مختلفة كلياً عمّا هو مستعمَل حالياً في صناعة أنصاف النواقل، وضرورة صنع أدوات جديدة مختلفة وما يترتب على ذلك من تكاليف عالية. والسؤال الذي يطرح نفسه حينئذ: متى يمكن استرداد النفقات المصروفة على البحوث والتطوير وإنشاء خطوط الإنتاج الكمي، إن كان ذلك ممكناً.

أما مصدر القلق الثاني فهو التحميل الكهربائي للخطوط. فخطوط الكلمات والبتات هي أسلاك ذات مقاومة منخفضة تغذيها مضخمات بالتيار. وبوجود كثير من هذه الخطوط

على التوازي، يزداد استهلاك الطاقة وتجب زيادة عدد المضخمات، لأن المضخم محدود المقدرة على تقديم التيار. يُضاف إلى ذلك أن استهلاك الطاقة الكبير، يتطلب تبديد الحرارة بطريقة ما.

6.3.13 ماذا بعد What come next

1.6.3.13 المقاومة المغنطيسية القذفية Ballistic magnetoresistance

تطرّقنا سابقاً إلى المقاومة المغنطيسية القذفية BMR في وصلة مغنطيسية نانوية المقاس. من الواضح أن أي مقاومة مغنطيسية تتصف بنسبة مقاومة مغنطيسية تساوي عدة آلاف بالمئة، أو حتى بضع مئات بالمئة، مُغرية جداً للاستعمال في تجهيزة نانوية. أضف إلى ذلك أن وصلات الـ BMR صغيرة جداً، ولذا فإن التجهيزات المبنية منها يمكن أن تقرأ من مسالك ضيقة جداً. وحساسية وصلات الـ BMR كبيرة جداً، وكل ذلك يجعلها أكثر إغراء.

لكن، قبل أن تكون ثمة تجهيزات قائمة على مفعول الـ BMR، هناك عدة مسائل يجب حلها. أولا يجب أن يكون هناك تصميم للتجهيزة قابل للتصنيع الكمي ويسمح بمراقبة جودة جيدة جداً كي تكون الإنتاجية عالية بقدر مقبول. حالياً، تُصنع أفضل وصلات الـ BMR (تلك التي تتصف بأعلى نسبة للمقاومة المغنطيسية) بحشر سلك دقيق جداً في سلك أثخن باستعمال التوضيع الكهربائي. لكن التوضيع الكهربائي سيرورة بطيئة وصعبة التحكُّم فيها، وتعطي تجهيزات مختلفة الجودة. من ناحية أخرى، هناك عمل أولي يهدف إلى تطوير سيرورات لصنع وصلة BMR على رقاقات بفتح ثقوب نانوية المقاس في طبقة أكسيد تفصل بين طبقتين مغنطيسيتين.

وبالإضافة إلى تصميم التجهيزة وخط الإنتاج، يجب ضمان وثوقية ودوام مفعول التجهيزة. فحالياً، تتدنّى جودة وصلات الـ BMR مع الاستعمال، وهناك ارتياب، في أحسن الأحوال، في وثوقيتها الحرارية. وهناك عمل نظري يرى أن ناقلية الوصلة القذفية الكهربائية والمغنطيسية ليست متساوية في القطع المختلفة ذات المساحة نفسها. فإذا كان ذلك صحيحاً، فإنه ينطوي على أنه حتى لو كانت سيرورة التصنيع جيدة بقدر يجعل تباينات مساحات الوصلات قابلة للإهمال، فإن تباينات المقاومة سوف تكون ذات عواقب سيئة للإنتاجية.

2.6.3.13 المقاومة المغنطيسية الهائلة Enormous MR

وفقاً لما ذُكر سابقاً، فإن مفعول المقاومة المغنطيسية الهائلة EMR على درجة عالية من الأهمية لأنه يمكن أن يعطي تجهيزات لا تعتمد على دوران المغنطيسية. وهذا يلغي كلياً مصادر عدم الاستقرار والضجيج التي يمكن أن تؤذي محسات الأغشية المغنطيسية الحديدية الرقيقة. يُضاف إلى ذلك أن الضجيج في تجهيزة الـ EMR هو ضجيج جونسون الحراري فقط، وهو ضجيج ضعيف جداً بطبيعته. أما مشاكل الـ EMR التي يتعين حلها فهي ذات صلة بالتصنيع في المقام الأول. فأولاً، يقوم مفعول الـ EMR على نصف ناقل حركيته عالية جداً على تماس منخفض المقاومة مع معدن ذي ناقلية عالية جداً. وحالياً، سيرورة التنمية البلورية بالحزمة الجزيئية MBE الشديدة التخصُّص هي وحدها التي تعطي أنصاف نواقل ذات حركية عالية بالقدر المطلوب، وهي سيرورة بطيئة وصعبة النقل إلى الصناعة. لذا يجب أن تكون هناك طريقة عالية الإنتاجية ومنخفضة التكلفة لتنمية أنصاف النواقل تلك وتشكيلها من دون تدنِّي الحركية فيها. وثانياً، ليست كل أزواج المعدن ونصف الناقل ملائمة، لأن حاجز شوتكي بين نصف الناقل والمعدن يجب أن يكون صغيراً. أما حاجز شوتكي فهو مقاومة ملتقى تنشأ عندما تكون حواف فِرمي في نصف الناقل والمعدن غير متحاذية. وإذا كان مستوى فِرمي في نصف الناقل أعلى منه في المعدن، فإن الإلكترونات سوف تتدفق من نطاق الناقلية في نصف الناقل إلى المعدن. وهذا يخلِّف طبقة منضَّبة في نصف الناقل مقترنة بحاجز كمون يقاوم انتقال الشحنات من نصف الناقل إلى المعدن. علاوة على ذلك تُعتبر تنمية معادن عالية الجودة على أنصاف نواقل مسألة صعبة في علم المواد. وأخيراً، توجد في تصاميم النماذج الأولية الحالية لمحسَّات الـ EMR نهايات دقيقة التوضُّع مقاساتها من رتبة 30 nm، ويتغير أداء التجهيزة إذا تغيرت مقاومات النهايات أو تغيَّر توضُّعها. ومن الواضح أن تصميماً من هذا القبيل ليس تصميماً جيداً يمكن وضعه بسهولة على خط إنتاج كمي.

3.6.3.13 إلكترونيات سبينية نصف ناقلة Semiconductor spintronics

تُعتبر رؤوس القراءة المصنوعة من صمام تدويم أو مقاومة مغنطيسية نفقية، والمُحسَّات القائمة على مفعول المقاومة المغنطيسية العملاقة أو النفقية أو القذفية، تجهيزات إلكترونيات سبينية (تدويمية) Spintronics، لأنها تعتمد على تجمعات شحنات

مستقطبة التدويم. وتُعالج هذه التجمعات بواسطة حقل مغنطيسي خارجي، وتُكشف النتائج باستعمال تيار أو فرق كمون كهربائيين. ولكن الضجة الحالية التي تثيرها الإلكترونيات السبينية أتت بمعظمها من إمكان استعمال تجهيزات قائمة على أنصاف النواقل. وفيما يخص التسجيل المغنطيسي، هناك العديد من المزايا الممكنة للإلكترونيات السبينية نصف الناقلة مقارنة بالمواد المغنطيسية. فأولاً، تحتوي التجهيزات القائمة على المغنطيسية الحديدية على مجموعة من المواد الصعبة الاستعمال: مغانط مؤقتة ودائمة ومعادن لامغنطيسية وعوازل ومواد مغنطيسية مضادة. ويعتمد أداء تلك التجهيزات على الخصائص المغنطيسية والكهربائية والميكانيكية لهذه المواد، وعلى التأثيرات المتبادلة فيما بينها. وفي أحسن الأحوال، من الصعب ضبط واستمثال خصائص المواد التي من قبيل الناقلية الكهربائية والمغنطيسية لتحقيق أفضل أداء. على سبيل المثال، يمكننا تغيير، الخصائص المغنطيسية لطبقة مغنطيسية حديدية معينة بإشابتها أو بتغيير مكونات خليطتها، ولكننا نغيِّر حينئذ بالتأكيد خصائصها الكهربائية والميكانيكية أيضاً على نحو غير مرغوب فيه. يُضاف إلى ذلك أن العديد من تراكيب المواد الحرجة، ومنها الـ CoFe/Cu في صمامات التدويم ذات المقاومة المغنطيسية العملاقة وخليطة أكسيد الألمنيوم–CoFe في الوصلة النفقية، فَرَضَها توافق (أو عدم توافق) دقيق للبنى الإلكترونية يحدُّ بشدة من قائمة المواد التي يمكن الاختيار منها من البداية. وتواجه تلك المواد بعض التحديات الصعبة من حيث المعالجة والتصنيع. فالمواد المختلفة يجب أن تلتصق معاً التصاقاً سليماً، ويجب درء تأكُّلها، ومنع تمددها الحراري أو الحد منه على الأقل. وتتصف المواد المختلفة بمعدلات حفر وتشغيل مختلفة، وهذا ما يجعل تشكيلها صعباً. ويجب أن تتحمل تلك المواد المعالجة الحرارية (التي تُستعمل مثلاً لضبط الانحياز التبادلي عند ملتقيات المغنطيسية والمغنطيسية المضادة) وتظهير الطبقات الحساسة ضوئياً وتصليد العوازل. أما الإلكترونيات السبينية نصف الناقلة فتَستعمل تراكيب مواد أقل كثيراً. وهناك صفة أساسية هامة في أنصاف النواقل هي أنه يمكن ضبط وهندسة خصائصها بدقة، ومنها فجوة نطاق الطاقة والناقلية. لقد ناقشنا أيضاً المشاكل المقترنة باستعمال مغانط أغشية رقيقة لتحسُّس الحقول المغنطيسية، ومنها صعوبة تكوين استجابة خطية عكوسة وتجنُّب ضجيج باركهاوسن (Barkhausen). لن تقوم تجهيزات الإلكترونيات السبينية نصف الناقلة بالضرورة على دوران كثافة المغنطيسية في غشاء رقيق مغنطيسي حديدي، بل يمكن أن تقوم على تدويمات إلكترونات إفرادية تتبادل التأثيرات فيما بينها على نحو ضعيف.

سوف نمسح الآن باختصار حقل الإلكترونيات السبينية نصف الناقلة ونناقش بعض التجهيزات التي يمكن أن يكون هناك اهتمام بها. لقد استُعرض في العديد من التجارب في الآونة الأخيرة أنه حالما تتكوَّن تجمُّعات الشحنات ذات التدويم المستقطب يمكن نقلها مسافات تساوي بضعة مكرونات ومعالجتها بواسطة حقول مغنطيسية خارجية[14]. وفي الواقع، تُعتبر أنصاف النواقل، التي من قبيل الـ GaAs، مواد إلكترونيات سبينية ممتازة من حيث أن طول مسافة ترابط التدويم، أي المسافة التي تحافظ خلالها رزمة تدويم على استقطاب مترابط، كبير جداً. أما المشكلة الكبرى حالياً فتتعلق بتكوين حوامل شحنة ذات تدويم مستقطب. لقد استُعملت في العديد من التجارب تقنيات الضخ البصري التي يقوم مبدؤها الأساسي على إثارة الشحنات لنقلها من نطاق التكافؤ إلى نطاق الناقلية بواسطة ضوء مستقطب. لكن هذه الطريقة ليست ملائمة للتسجيل المغنطيسي. وحقن الشحنة من معادن مغنطيسية حديدية يُصبح صعباً بسبب عدم توافق الناقلية الكبير بين المعدن ونصف الناقل، وهذا ما يجعل كفاءة الحقن التدويمي منخفضة جداً. لكنْ هناك الآن تحرِّيات للتغلب على مشكلة الحقن هذه باستعمال حواجز نفقية أو بتطبيق حقول كهربائية. وأفضل طريقة مباشرة لحقن شحنات ذات تدويم مستقطب في أنصاف النواقل ستكون باستعمال أنصاف نواقل مغنطيسية حديدية[13]، وقد جرى استعراض أن هذه الطريقة ناجحة فعلاً. المشكلة هي أن درجة حرارة كوري القصوى لأكثر أنصاف النواقل دراسة حتى الآن، أي الـ GaAs المشوب بـ Mn، تساوي نحو 100 K، ومن الواضح أن هذه درجة منخفضة جداً لمعظم التطبيقات. لكنْ هناك معلومات عن أنصاف نواقل مغنطيسية أخرى ذات درجات حرارة كوري يمكن أن تتخطى درجة حرارة الغرفة، ومنها الـ GaN المشوب بـ Mn أو TiO_2 المشوب بـ Co. إلا أن المشترَك بين أنصاف النواقل المغنطيسية هذه أيضاً هو صعوبة إنتاجها. فالـ GaAs المشوب بـ Mn، على سبيل المثال، هو محلول Mn صلب حرج التوازن في GaAs، ويُصنع عادة بتقنية التنمية البلورية بالحزمة الجزيئية MBE الباردة. فإذا كانت درجة حرارة التنمية عالية جداً، تسربت ذرات الـ Mn بسهولة مؤدية إلى فصل الطور MnAs عن الطور GaAs. وعلى نحو مشابه يميل الـ Co إلى تكوين رواسب في الـ TiO_2، ومن الصعب تحقُّق إنْ كانت المغنطيسية ناجمة عن الرواسب فقط التي تكوِّن تجمعات الـ Co. إلا أن حسابات بنية النطاق تشير إلى أن الـ TiO_2 المشوب بـ Co يجب أن يكون

نصف ناقل مع توزُّع طاقة حقيقي في نطاق الأكثرية عند حافة فِرمي. أخيراً، وفي ضوء الموارد المخصصة للبحث في هذا الحقل، ونظراً إلى التقدم الكبير الذي تحقق خلال بضع سنوات، قد لا نكون مبالغين في التفاؤل بأن أنصاف نواقل مغنطيسية مفيدة تعمل عند درجة حرارة الغرفة قريبة التحقيق.

سوف ننهي هذا المقطع بمناقشة مختصرة لتجهيزات الإلكترونيات السبينية. وأول تجهيزة هي ترانزستور مونسما (Monsma)، أو ترانزستور صمام التدويم[16]، وهو تجهيزة هجينة، بمعنى أنها تحتوي على ناقل ونصف ناقل. أما التصميم الأساسي فهو تكوين قاعدة صمام تدويم مقحمة بين باعث (مصنوع من Si) وقاعدة. ويُحيَّز الباعث أمامياً، ويُحيَّز المجمِّع عكسياً. وعند ملتقى الناقل بالسليكون، توجد حواجز شوتكي التي يُعطي مجموعها الجهد بين الباعث والمجمِّع. ويحقن الباعث إلكترونات حارة في منطقة القاعدة. فإذا لم تتبعثر كثيراً فيها، وصلت إلى منطقة المجمِّع. وإذا كانت الطبقات المغنطيسية في صمام التدويم متوازية، فإن إلكترونات التدويم الأكثري المحقونة لا تتبعثر كثيراً وتصل إلى المجمِّع أيضاً. وإذا كانت متوازية عكسياً، تبعثرت حوامل التدويم الأكثري والأقلي وأصبحت في حالة توازن حراري في القاعدة من دون أن تصل إلى المجمِّع. أما المشكلة في ترانزستور صمام التدويم فهي أن ربح التيار فيه منخفض. فصمام التدويم يجب أن يكون سميكاً كفاية للتمييز بين تشكيلتي التوازي والتوازي المتعاكس، لكن ذلك يخفِّض التيار الذي يصل إلى المجمِّع كثيراً. هذا إضافة إلى صعوبة تنمية أنصاف نواقل عالية الجودة على النواقل.

وجرى استعراض تجهيزات نفقية قائمة على أنصاف نواقل وأنصاف نواقل مغنطيسية. فقد حقَّقت تجهيزة نفقية مصنوعة من Ga(Mn)As-AlAs-Ga(Mn)As نسبة مقاومة مغنطيسية وصلت حتى نحو 70% عند درجات الحرارة المنخفضة. والأخبار الجيدة هي أن استعمال حاجز نفقي نصف ناقل (AlAs) يوفِّر ميزة إمكان استعمال حاجز سميك مادياً، وهذا ما يمكِّن من مراقبة جودة أفضل. أما الأخبار السيئة فهي طبعاً درجة حرارة كوري المنخفضة للــ Ga(Mn)As . لكن هذه التجهيزة هي تجهيزة إثبات للمبدأ، وليس هناك من سبب يمنع عملها عند درجة حرارة الغرفة أو درجات حرارة عالية مع أنصاف نواقل مغنطيسية ذات درجة حرارة كوري أعلى.

نذكُر أخيراً ترانزستور المفعول الحقلي التدويمي[17]. وهذه التجهيزة هي أساساً ترانزستور مفعول حقلي، المنبع والمصرف فيه مغنطيسيان حديديان. والشيء الهام فيه

هو أن المنبع يحقن حوامل تدويم مستقطب في القناة، ويجمعها المصرف. ولتحقيق قناة عالية الجودة وحركية عالية، تنتقل الحوامل بسرعة كبيرة إلى مستقرها بسبب مركبة حقل مغنطيسي ناتجة من تحويل لورنتس للحقل الكهربائي في القناة. لكن مفعول الحقل المغنطيسي في حوامل الأقلية يختلف عنه في حوامل الأكثرية. لذا، عند تطبيق إشارة كهربائية على البوابة، أو تطبيق حقل مغنطيسي على منطقة القناة، تتغير الناقلية بين المنبع والمصرف.

4.13 الخلاصة Summary

ناقشنا في هذا الفصل بعض ظواهر المقاومة المغنطيسية، وكيفية استعمال بعضها في التسجيل المغنطيسي، على وجه الخصوص. تمثِّل تلك الظواهر وتطبيقاتها الحالية مزيجاً رائعاً مفعماً بالتحدي لبحوث تمتد من الميكانيك الكمومي إلى فيزياء المواد وآخرِ ما تُوصِّل إليه من تقنيات المعالجة. وتكمن التطبيقات الأساسية الحالية للمقاومة المغنطيسية في حقل تحسُّس الحقل المغنطيسي، ربما بواسطة بعض الأجهزة المتقدمة من قبيل صمامات التدويم والوصلات النفقية المغنطيسية. لكن التطبيقات الحالية في التجهيزات محدودة بمقدار وحساسية مفعول المقاومة المغنطيسية من جهة، وبمجموعات من المواد المعقدة وما يرافقها من تقانات معالجة متقدِّمة ومكلفة. ومع ذلك تفتح الإلكترونيات السبينية الباب أمام مواد وسيرورات معالجة أفضل، إضافة إلى تجهيزات وتطبيقات جديدة كلياً. وإلى أن تتحقَّق تلك التجهيزات والتطبيقات على أرض الواقع، من المؤكَّد أن البحث سيستمر في حقل الإلكترونيات السبينية الذي سوف يبقى حقل عمل دؤوب وتحفيز لتلاقي الفيزياء الأساسية وعلم المواد والهندسة في السنوات القادمة.

مسائل Questions

1. باستعمال نموذج فالِت – فِرت، احسب المقاومة في حالتَي التوازي والتوازي المتعاكس ونسبة المقاومة المغنطيسية لكدسة الطبقات Co(30 A)/Cu(20 A) التي تتألف من (أ) 5 و(ب) 15 و(ج) 25 وحدة متكررة. حدِّد قيماً معقولة للمقاومات النوعية من دليل البيانات العملي، واستعمل عاملاً لعدم تناظر الملتقى $\gamma = 0.7$،

وعامل عدم تناظر المقاومة النوعية $\frac{\rho_\downarrow}{\rho_\uparrow} = 10$ لنطاقي الأكثرية والأقلية في الـــ Co. هل تتوقع استمرار نسبة المقاومة المغنطيسية بالتزايد مع زيادة عدد الوحدات المتكررة؟

2. في نموذج نطاقات بسيط لمغنطيس حديدي، تشابه النطاقات نطاقات الإلكترونات الحرة مع انزياح بمقدار ثابت Δ يساوي الكمون التبادلي. حينئذ يساوي توسُّع انتشار الطاقة:

$$\varepsilon_{\vec{k},\uparrow} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \Delta$$

$$\varepsilon_{\vec{k},\downarrow} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \Delta$$

احسب استقطاب التدويم لكثافات حالة عند سطح فِرمي مفترضاً أن الانفصام الناجم عن المبادلة أقل كثيراً من طاقة فِرمي (استخدم المعادلة (20.13)) وأن احتمالات العبور النفقي تساوي 1. استعمل النتيجة لحساب نسبة المقاومة المغنطيسية النفقية باستعمال معادلة جوليير (julliere formula).

3. تتصف وصلة نفقية بـــ $RA = 4\ \Omega\mu\text{m}^2$، ونسبة مقاومة مغنطيسية تساوي 30%، وجهد انحياز ثابت يساوي 150 mV. بافتراض مردود يساوي 20% وعرض مجال ترددي يساوي 250 MHz، عند أي حجم تصبح نسبة الإشارة الإلكترونية إلى الضجيج أدنى من 20 dB إذا كان الضجيج ضجيج قذف كلياً؟

4. تفضل الشوائب Mn في الـــ Ga(Mn)As احتلال مواقع الـــ As، ويساوي تدويم كل ذرة Mn $(5/2)\hbar$. بافتراض أن كل تدويم الـــ Mn يُسهم في العزم المغنطيسي، وبإهمال ثابت توسُّع الشبكة حين الإشابة بـــ Mn، ما مقدار كثافة المغنطيسية عند إشابة تساوي 6%؟

References المراجع

1. M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chaezelas, *Physical Review Letters*: vol. 61 (1988), p. 2472.

2. B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Guerney, D. R. Wilhoit, and D. Mauri, *Physical Review B*: vol. 43 (1991), p. 1297.

3. J. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey, *Physical Review Letters*: vol. 74 (1995), p. 3273.

4. N. Garcia, M. Munoz, and Y.-W Zhao, *Physical Review Letters*: vol. 82 (1999), p. 2923.

5. H. D. Chopra and S.-Z. Hua, *Physical Review B*: vol. 66 (2002), 020403.

6. S.-Z. Hua and H. D. Chopra, *Physical Review B*: vol. 67 (2003), 060401.

7. For recent reviews of properties of doped manganites, see, for example, chapters by D. Khomskii and M. Viret in: *Spin Electronics,* M. Ziese and M. J. Thornton, (eds.) (Berlin: Springer Verlag, 2001).

8. S. A. Solin, T. Thio, D. R. Hines, and J. J. Heremans, *Science*: vol. 289 (2000), p. 1530.

9. T. Valet and A. Fert, *Physical Review B*: vol. 48 (1993), p. 7099.

10. H. A. M. van der Berg, W Clemens, G. Gieres, G. Rupp, W. Schelter, and M. Vieth, *IEEE Transactions on Magnetics*: vol. 32 (1996), p. 4624

11. S. S. P. Parkin and D. Mauri, *Physical Review B*: vol. 44 (1991), p. 7131

12. W. H. Butler, O. Heinonen, and X.-G. Zhang, in: M. Plumer, J. van Ek, and D. Weller, eds., *The Physics of Ultra-High-Density Magnetic Recording* (Berlin: Springer Verlag, 2001).

13. S. S. P. Parkin, K. P. Roche, M. G. Sammant, P. M. Rice, R. B. Beyers, R. E. Scheurlein, E. J. O'Sullivan, S. L. Brown, J. Bucchiganno, D. W Abraham, Y. Lu, M. Rooks, P. L. Trouiloud, R. A. Wanner, and W. J. Gallagher, *Journal of Applied Physics*: vol. 85 (1999), p. 5828; R. C. Sousa, J. J. Sun, V. Soares, P. P. Freitas, A. Kling, M. F. da Silva, and J. C. Soares, *Applied Physics Letters*: vol. 73, 3288 (1998); S. Cardoso, V.

Gehanno, R. Ferreira, and P. P. Freitas, *IEEE Transactions on Magnetics*: vol. 35 (1999), p. 2952

14. For a recent introductory review, see, for example, D. D. Awschalom and J. M. Kikkawa, *Physics Today* (June 1999), p. 33.

15. For reviews of magnetic semiconductors, see, for example, H. Ohno, Science, 281, 951 (1998); H. Ohno, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*: vol. 200 (1999), p. 110; J. Furydna and J. Kossut, in: *Diluted Magnetic Semiconductors*, vol. 25 of *Semiconductors and Semimetals* (New York: Academic Press, 1988).

16. D. J. Monsma, J. C. Ladder, Th. J. A. Popma, and B. Dieny, *Physical Review Letters*: vol. 74 (1995), p. 5260.

17. S. Datta and B. Das, *Applied Physics Letters*: vol. 56 (1990), p. 665.

الفصل الرابع عشر

عناصر الخزْن المغنطيسي

Elements of Magnetic Storage

جوردان أ. كاتين وروبرت أ. فونتانا جونيور(*)

مركز أبحاث IBM في آلمادن، سان خوسيه، كاليفورنيا.

1.14 مدخل إلى الخزْن المغنطيسي

Introducation to magnetic storage

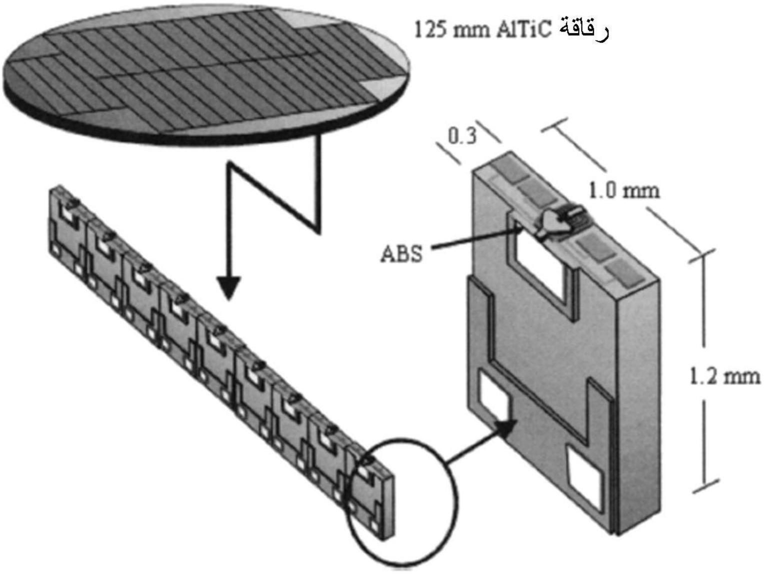
تُعتبر سواقات الأقراص المغنطيسية الصلبة من العجائب التقانية. ففيها تُحرِّك ذراعٌ رأسَ تسجيل مغنطيسياً معلَّقاً على مسافة تقارب الـــ 10 nm من قرص يدور بسرعة تصل حتى 15000 دورة في الدقيقة. تكمن الكفاءة الهائلة لهذه التقانة في أن رأس تسجيل مغنطيسي واحد ذا مكوِّنين نانويَّيْ المقاس، هما الكاتب والقارئ، يمكن أن يسجِّل ويقرأ بيانات مخزونة مغنطيسياً بكثافات تصل إلى $100\ Gbit/in^2$. وتجعل هذه الكفاءة العالية احتمال حلول أي تقانة خزْن منافسة في مكان الأقراص الصلبة ضئيلة الاحتمال في المستقبل المنظور. فسواقات الأقراص المغنطيسية الصلبة تحتل اليوم الموقع المركزي في صناعة تبلغ الاستثمارات فيها عدة مليارات الدولارات. وقد شجَّعت تلك السوق بأهميتها استثمار موارد هائلة مكَّنت من استمرار تطوُّر هذه التقانة حتى دخلت عالم المقاسات النانوية.

تتألف سواقة القرص المغنطيسي الصلب من مكوِّنين: الوسط المغنطيسي (قرص دوار عادة) ورأس التسجيل. ويُصنع القرص المغنطيسي بترذيذ (رشرشة) عدة طبقات معدنية فوق ركيزة مسطحة وناعمة جداً (من الزجاج غالباً). وتُغطَّى الطبقات المغنطيسية

(*) Jordan A. Katine and Robert E. Fontana Jr., IBM Almaden Research Center, San Jose, CA.

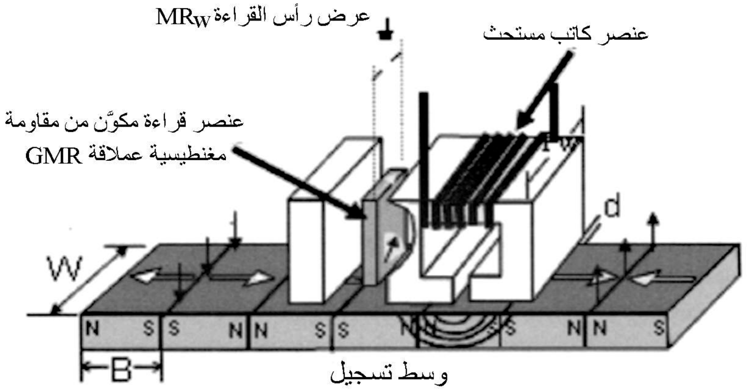
بغشاء واقٍ (يقوم على الكربون عادة) وبطبقة مزلِّقة. ونظراً إلى أن زيادة المسافة الفاصلة بين الرأس المعلَّق والوسط المغنطيسي تؤدي إلى تدنّي استبانة التسجيل، يجب أن تكون طبقتَا الحماية والتزليق رقيقتين جداً.

ويُستعمل رأس التسجيل (الذي يُعرف أيضاً بالمنزلق) لتسجيل المعلومات على القرص، ولقراءة البيانات التي خُزنت من قبل. وبرغم أن المنزلق ثلاثي الأبعاد، فإنه يُصنع باستعمال تقنيات معالجة مسطَّحة (Planar) مشابهة لتلك المستعملة في خطوط إنتاج أنصاف الموصلات. يوضَّع الرأس على ركيزة سيراميكية موصلة، من الـــ AlTiC عادة، تسهِّل سيرورة الصقل (Lapping process) الموصوفة فيما بعد. وحين الانتهاء من المعالجة المسطَّحة، تُقص الرقاقة التي تحتوي على الآلاف من الرؤوس ($0.5\ mm^2$ لكل رأس تقريباً) إلى شرائط (الشكل 1.14). وفي عملية الصقل، تُصقل تلك الشرائط جيداً، ويُطبَّق عليها غشاءٌ رقيقٌ واقٍ لحماية السطح المعرَّض للهواء (Air bearing surface) ABS الذي سوف يواجه القرص. من المثير للاهتمام هنا أن هناك عدة أبعاد دقيقة في الرأس لم يجرِ تحديدها بالليثوغرافيا الضوئية، بل بسيرورة الصقل، وهذه سيرورة غير مألوفة للكثيرين على الأرجح، ولذا سوف نعطي مثالاً عليها في نهاية هذا الفصل.

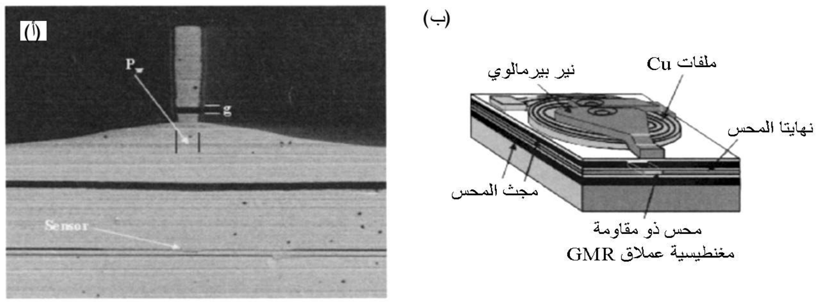


الشكل 1.14 بعد المعالجة المسطَّحة لرقاقة التسجيل، تقطِّع سيرورة الصقل الرقاقة إلى شرائط، ومن ثم إلى منزلِقات إفرادية. ونتيجة لذلك تتحدَّد عدة أبعاد بالموقع النهائي للسطح المعرَّض للهواء.

أما عملية تسجيل البيانات فهي بسيطة. تولِّد نبضة تيار يمر عبر ملف من النحاس العالي الموصلية دفق مغنطيسي. ويحمل مقرن مغنطيسي هذا الدفق إلى الرأس الكاتب الذي يتكون من قطبين تفصل بينهما فجوة ضيقة. ويتكوَّن المجال المغنطيسي بين القطبين من مركبة موازية للطبقات المغنطيسية التي في القرص (الشكل 2.14). وهذه المركّبة قوية بقدر يكفي لتوجيه مغنطة حُبَيْبات المادة في منطقة صغيرة (منطقة البت) من القرص. وإذا عُكس اتجاه نبضة التيار في الملف، تمغنطت البت بالاتجاه المعاكس. وتتصف جميع تقانات سواقات الأقراص الصلبة التجارية حالياً بالطبيعة الطولية لأن الوسط يتمغنط في المستوي.



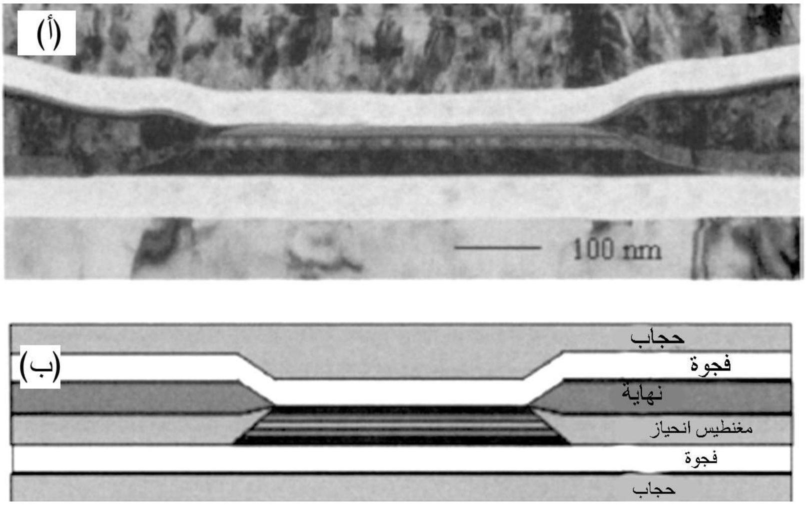
الشكل 2.14 مخطط توضيحي لعملية التسجيل المغنطيسي. رأس من غشاء رقيق معلَّق فوق وسط التسجيل على ارتفاع *d*. يوجِّه عنصر كتابة عرضه P_w التمغنط في وسط التسجيل. ويتحسَّس عنصر قراءة عرضه MR_w تغيُّرات المجال المنبثق من مغنطيسية وسط التسجيل.



الشكل 3.14 (أ) صورة مجهر مسح إلكتروني لرأس تسجيل 40 Gbit/in^2 مرئي من جهة السطح المعرَّض للهواء. والمحس موضوع تحت الكاتب. عرض الكاتب P_w يساوي 350 nm، وعرض فجوة الكاتب *g* يساوي 100 nm. (ب) مخطط مجسَّم لرأس التسجيل يوضِّح كيفية حمل الدفق من الملف إلى السطح المعرَّض للهواء.

بتمرير نبضات تيار ذات قطبية ملائمة في الملف في أثناء مرور رأس الكتابة فوق القرص، تُكتب المعلومات عليه على شكل بتات ممغنطة. وتسمى سلسلة البتات المسجلة عند نصف قطر معين على القرص الدوار بالمسلك track. وتتحدَّد الكثافة الخطية للبتات المسجلة على المسلك بفجوتَي الكاتب والقارئ (الشكلان 3.14 و4.14). ويتحدَّد عرض المسلك (أو كثافة المسالك) بعرض الكاتب P_w المتكوِّن بالليثوغرافيا الضوئية في أثناء التصنيع. أما كثافة الخزْن السطحية فهي حاصل ضرب الكثافة الخطية بكثافة المسالك.

وتولِّد الحركة فوق البتات ذات المغنطة المتعاكسة مجالات مغنطيسية فوق القرص الدوار. ويحتوي الرأس على عنصر قراءة يتحسَّس تلك المجالات المغنطيسية المقترنة بتلك الحركة، قارئاً البيانات المخزونة على القرص. لقد استُعملت في رؤوس التسجيل القديمة ملفات التقاط محثة لتحسُّس تلك المجالات. ووفقاً لما سوف نناقشه لاحقاً، وحين العمل بكثافات سطحية عالية، تكون مُحِسَّات المقاومة المغنطيسية أعلى كفاءة من المُحِسَّات المحثة. لذا تُستعمل في جميع سواقات الأقراص الصلبة التجارية الحالية رؤوس قراءة تستغل مفعول المقاومة المغنطيسية العملاقة (GMR) لقراءة البيانات المخزونة على الأقراص المغنطيسية.



الشكل 4.14 (أ) صورة مجهر نفاذ إلكتروني، لمُحِس كثافته السطحية 40 Gbit/in^2، ملتقطة من جانب السطح المعرَّض للهواء. (ب) رسم تخطيطي للمُحِسّ.

في القسم 2 من هذا الفصل، سوف نراجع أسس المغنطيسية ومضامينها لمكونات سواقة القرص الصلب الثلاثة: وسط التسجيل والكاتب والمُحِسّ. ونناقش في القسم 3 تقانات التصنيع والجوانب المتعلقة بالتحجيم في التسجيل المغنطيسي. أما في هذا القسم

فسوف نستقصي التحديات التي تواجه التسجيل المغنطيسي مع دخوله عالم المقاسات النانوية، وسنناقش التقانات التي تجعل كثافات التسجيل المغنطيسي تصعد نحو التِرا بت للإنش المربع.

2.14 أسس المغنطيسية وتطبيقاتها في خزْن البيانات
Fundamentals of magnetism and their application to storage

1.2.14 الأسس الخاصة بوسط التسجيل
Fundamentals pertaining to media

تتألف البت المغنطيسية من عدد كبير من الحُبيْبات الممغنطة في نفس الاتجاه. وقطر الحُبَيْبة الشائع في المنتجات الحالية ذات كثافة الخزْن $40\ Gbit/in^2$ يساوي 8 nm، ويساوي طول البت نحو 35 nm، ويساوي عرضها نحو 250 nm، وهذا يوافق نحو 130 حُبَيْبة لكل بت. ويُظهر التحليل الإحصائي أن نسبة الإشارة إلى الضجيج في وسط تسجيل معيّن تتناسب مع الجذر التربيعي لعدد الحبيبات في كل بت. وفي حين أن حجم البت المقلَّص ضروري لتحقيق كثافات سطحية أعلى، يجب الحفاظ على عدد الحُبيْبات في كل بت بغية الإبقاء على مستوى مقبول لنسبة الإشارة إلى الضجيج. لذا يجب تقليص حجم الحُبيْبة. ويتطلب فهم التحديات التي تواجه تقليص مقاسات الحُبيْبات المغنطيسية نظرة إجمالية إلى مبادئ القهرية المغنطيسية (Coercivity) والمغنطيسية المؤقتة الفائقة (Superparamagnetisn).

تعبِّر القهرية المغنطيسية عن استقرار مغنطيسية الجسيم. ويُعبِّر مجال القهرية المغنطيسية عن شدة المجال المغنطيسي الخارجي اللازم لإزالة مغنطة الجسيم وجعلها صفراً. وتتصف المواد الطرية مغنطيسياً، ومنها سبيكة بِرمْ(*) (Permalloy) بمجالات قهرية ضعيفة، في حين أن مجالات القهرية شديدة في المواد الدائمة المغنطيسية. أما القهرية المغنطيسية فهي نتيجة للاتناحي البلوري الشديد. وجميع مواد وسائط الخزن التجارية الحالية هي نوع ما من أنواع الـــ CoPtCr، مع عنصر رابع أو حتى خامس غالباً. أما وجود البلاتين فيها فهو لزيادة اللاتناحي البلوري، في حين أن الكروم يعزِّز الفصل بين الحُبيْبات. وترسب الأغشية بالترذيذ المغينتروني على ركائز ذات درجة حرارة عالية، وتُختار طبقة بذرة (Seedlayer) شديدة الاعتماد على مادة القرص المستعملة.

(*) سبيكة النيكل والحديد $Ni_{81}Fe_{19}$ (المترجم).

ومن ناحية نسبة الإشارة إلى الضجيج، يمكننا صنع حُبَيْبات مغنطيسية صغيرة ما أمكن. لكن عندما يصبح حجم الجسيْم المغنطيسي صغيراً جداً، يمكن للتفاوتات الحرارية أن تجعل اتجاهات مغنطتها عشوائية. لذا يجب تجنب هذه الظاهرة، المعروفة بالمغنطيسية المؤقتة الفائقة، لتحقيق استقرار المعلومة المخزونة على القرص. تُعطى مدة تلاشي المغنطيسية المؤقتة الفائقة τ بـــ:

$$\tau = \tau_0 \exp(K_u V/kT) \qquad (1.14)$$

حيث τ_o هو الثابت الزمني للتلاشي، و K_u هي طاقة اللاتناحي، و V هو متوسط حجم الحُبَيْبة، و k هو ثابت بولتزمان، و T هي درجة الحرارة. ونظراً إلى أننا لا نستطيع تشغيل السواقات عند درجات حرارة منخفضة جداً، فإن الطريقة الوحيدة لمنع مدة تلاشي المغنطيسية المؤقتة الفائقة من النقصان حين تقليص حجم الحُبَيْبة هي زيادة لاتناحي وسط التسجيل. لكن ذلك سوف يزيد من قهرية الوسط، وهذا ما يتطلب مجالات أقوى لتسجيل البيانات على القرص.

2.2.14 الأسس الخاصة بالكاتب

Fundamentals pertaining to the writer

يتكون الكاتب في رأس التسجيل المصنوع من غشاء رقيق من مغنطيس كهربائي صغير (الشكل 3.14–ب). ويولِّد تيار يجري في الملف باتجاه دوران عقارب الساعة (بعكس اتجاه دوران عقارب الساعة) مجالاً مغنطيسياً متجهاً نحو الأسفل (الأعلى) في مركز الملف يعطى بـــ:

$$H = n\,\mu_0\, i \,/\, 2R \qquad (2.14)$$

حيث n هو عدد اللفات، و μ_0 نفاذية الفراغ ($4\pi \times 10^{-7}$ Tm /A)، و i هو التيار المار في الملف، و R هو نصف قطر الملف. ونظراً إلى وجود مقرن من سبيكة بِرمْ ($Ni_{81}Fe_{19}$) في مركز الملف، فإن المجال المغنطيسي الإجمالي B يساوي مجموع المجال المغنطيسي H الذي يولِّده التيار، ومغنطيسية المقرن M. ويُعبَّر عن نسبة B إلى H غالباً بالعلاقة:

$$B = H + M = \mu_r H \qquad (3.14)$$

حيث μ_r هو نفاذية المادة النسبية. تساوي μ_r في المواد المغنطيسية الطرية، التي من قبيل سبيكة بِرمْ، عند القيم المنخفضة للمجال المغنطيسي نحو 20 000. لاحظ أن قيمة μ_r ليست ثابتة. فعند القيم العالية لـــ H، تصل مغنطيسية المقرن إلى الإشباع وتصل النفاذية النسبية إلى الواحد.

يجب تصميم المقرن بحيث يحمل الدفق المغنطيسي المتولِّد في الملف إلى رأس القطب عند السطح المعرَّض للهواء بكفاءة عالية. وتؤثِّر في هذه الكفاءة عدة خصائص مادية. فالتخصُّر المغنطيسي (Magnetostriction) هو ظاهرة تتغيَّر فيها مغنطيسية المادة المغنطيسية الحديدية بسبب الإجهاد الميكانيكي (Stress). فنظراً إلى استحالة تطابق معاملات التمدد الحراري لجميع المواد المستعملة في الرأس، يولِّد مرور تيارات كبيرة في الملف تسخيناً يُجهد المقرن. يُضاف إلى ذلك أن عملية الصقل المستعملة لصنع الرؤوس تُدخِل إجهاداً في المادة أيضاً. لذا تكون المواد المغنطيسية ذات معاملات التخصُّر المغنطيسي المنخفضة جداً مرغوب فيها لضمان سلوك مغنطيسي قابل للتكرار في المقرن وفي رأس القطب. وسبيكة بِرمْ خالية عملياً من التخصُّر المغنطيسي، ولذا تُستعمل في جميع الرؤوس التجارية المصنوعة من أغشية رقيقة.

والمغنطيسية المتشبِّعة (Saturation magnetization) هي أعلى درجة من المغنطيسية يمكن أن تحصل في المادة، ويمكن فهم أصلها في المستوى الذري. تتولَّد مغنطيسية المغنطيس الحديدي من تدويمات إلكترونات غير متزاوجة (Unpaired) يُسهم كلٌّ منها في العزم المغنطيسي الإجمالي بمغنتون بور. وعند التشبُّع، تصبح جميع تدويمات الإلكترونات غير المتزاوجة متحاذية. لذا يمكن حساب المغنطيسية المتشبِّعة من عدد تدويمات الإلكترونات غير المتزاوجة في كل ذرة ومن كثافة الذرات (التي تعتمد على التباعد الشبكي وعلى البنية البلّورية).

ووفقاً لما نوقش سابقاً، تعني زيادة الكثافة السطحية لوسط التسجيل زيادة قهريته المغنطيسية، وهذا يتطلب مجالات تسجيل أقوى. لكن مهما كانت شدة التيار الذي يمرَّر في الملف، فإن مجال الكتابة المغنطيسي محدود بمغنطيسية التشبُّع في رأس القطب. وعند التشبُّع، يعطى المجال المغنطيسي في وسط الخزْن الناتج من رأس القطب تقريباً بـــ[1]:

$$B \sim 0.44\, B_s \tan^{-1}(\, g / 2d \,) \qquad (4.14)$$

حيث B_s هي المغنطيسية المتشبِّعة عند رأس القطب، و g هو عرض الفجوة بين قطبي الكاتب، و d هي المسافة الفاصلة بين رأس القطب ووسط التسجيل المغنطيسي. ومن بين جميع المواد، يُبدي الحديد أعلى مغنطيسية متشبِّعة (B_s = 2.3 T). وللمقارنة، تساوي مغنطيسية الـــ Co المتشبِّعة 1.8 T، وتساوي مغنطيسية الـــ Ni المتشبِّعة 0.6 T. وفي الأجيال الأولى من رؤوس التسجيل ذات الأغشية الرقيقة، استُعملت سبيكة بِرْم لرأس القطب. وقبل عدة سنوات، استعملت الشركة IBM مادة لرأس القطب هي السبيكة

$Ni_{45}Fe_{55}$ (B_s=1.7 T) بدلاً من سبيكة بِرْم (B_s = 1.2 T). لا يمكن استعمال الحديد الصافي بسبب ضعف مقاومته للتأكُّل والأكسدة، إضافة إلى تخصُّره المغنطيسي العالي. تمثِّل السبيكة $Ni_{45}Fe_{55}$ حلاً وسطاً بين الحاجة إلى مغنطيسية تشبُّع عالية، وقيود التأكُّل والتخصُّر المغنطيسي في رأس القطب. وتستمر المساعي حالياً لإيجاد مواد ذات مغنطيسية تشبُّع أعلى وتلائم في نفس الوقت رؤوس الأقطاب. وتتصف بعض السبائك التي في قيد الاستقصاء بقيم B_s يمكن أن تتخطى القيم الخاصة بالحديد الصافي.

أما أكبر صعوبة تواجه تصنيع رؤوس الأقطاب فتكمن في أشكالها الهندسية. يحدِّد عرض رأس القطب عند السطح المعرَّض للهواء عرض مسلك كتابة البتات على القرص المغنطيسي. وفي كل جيل من السواقات ذات الكثافة السطحية التي هي أعلى، يتناقص عرض هذا المسلك. وفيما يخص المنتجات المسوقة في أواسط عام 2002 ذات الكثافة المساوية لـــ 40 Gbit/in^2، كان عرض المسلك عند رأس القطب نحو 350 nm. يُضاف إلى ذلك أنه بغية نقل الدفق المغنطيسي إلى السطح المعرَّض للهواء بكفاءة يجب أن يكون رأس القطب طويلاً (أطول من 2 μm في تصاميم الـــ 40 Gbit/in^2). ووفقاً لما سوف نراه لاحقاً، الطريقة الفضلى لتحقيق نسبة باعية بهذا الكبر هي الترسيب الكهربائي.

3.2.14 أسس المُحِسَّات

Fundamentals pertaining to the sensor

استُعملت في رؤوس القراءة والكتابة الأولى ملف محث واحد لكلٍّ من القراءة والكتابة. وحينما يمر الرأس فوق بت مكتوبة، تتولَّد فولتية في الملف تعطى بقانون فاراداي:

$$E = -\,d\Phi/dt \qquad (5.14)$$

حيث Φ هي الدفق المغنطيسي العابر للملف مقدَّرة بالويبِر (wb) Webers. ومع ازدياد الكثافات السطحية، أصبح تحجيم رؤوس القراءة المحثة مشكلة. فنظراً إلى أن تناقص أبعاد البتات كان أسرع من تزايد سرعة القرص، كانت الطريقة الوحيدة للإبقاء على القوة المحركة الكهربائية في الملف هي زيادة عدد لفاتها، أو حتى تكديس الملفات بعضاً فوق بعض. لكن زيادة عدد اللفات يزيد من مقاومة الملف ومن معامل الحث، وهذا ما يؤثر سلبياً في أدائها في أثناء الكتابة. لذا استُعيض عن المُحسَّات المحثة بمواد مقاوِمة مغنطيسية سمحت بأمثلة تصميم الملف لتحسين أدائها في أثناء الكتابة.

ووفقاً لما ينطوي عليه الاسم، تُبدي مادة المقاوَمة المغنطيسية تغيراً في مقاومتها النوعية استجابة لمجال مغنطيسي يطبَّق عليها. واستُعمل في رؤوس المقاوَمة المغنطيسية

الأولى مفعولاً يُعرَف بالمقاومة المغنطيسية اللامتناحية Anisotropic magnetoresistance AMR. ينجم مفعول المقاومة المغنطيسية اللامتناحية عن التبعثر اللامتناحي للإلكترونات في النطاقات d للعناصر الانتقالية المغنطيسية. ويتجلى ذلك المفعول في تغيُّر في المقاومة يعتمد على الزاوية بين مغنطيسية الغشاء واتجاه جريان التيار.

وتحث تغيُّرات المغنطيسية في وسط التسجيل مجالات مغنطيسية خارج مستوي الوسط. وعندما يمر الرأس فوق البت المكتوبة، تدوِّر تلك المجالات مغنطيسية غشاء المُحِس فينتج من ذلك تغيُّر في المقاومة يُكشف بقياس التيار المار في المُحِس. اتصفت أغشية سبيكة بِرْم التي استُعملت في المُحِسات بمعاملات مقاومة مغنطيسية لامتناحية من رتبة $\Delta R/R_{min}$ ~2%. ومع أن بعض المواد المغنطيسية تتصف بمعاملات مقاومة مغنطيسية لامتناحية تصل إلى $\Delta R/R_{min}$~ 6%، فقد كانت غير ملائمة لتكون مادة مُحِس نتيجة تخصُّرها المغنطيسي الشديد و/أو اللاتناحي البلوري العالي فيها. فنظراً إلى أن المواد ذات اللاتناحي الشديد تتصف بمجالات قهرية مغنطيسية كبيرة، فإن المجالات المنبثِقة من وسط التسجيل (التي تساوي 5 mT) لا تكون كافية لتدوير مغنطيسية الأغشية ذات المقاومة المغنطيسية اللامتناحية العالية.

واكتُشف[2] مفعول المقاومة المغنطيسية العملاقة GMR في عام 1988. وتعمل مُحسَّات المقاومة المغنطيسية العملاقة على نحو مشابه لعمل مُحسَّات المقاومة اللامتناحية من حيث إن المجالات المنبثقة من القرص تدوِّر اتجاه مغنطيسية طبقة مُحِس ذات قهرية ضعيفة، فينجم عن ذلك تغيُّر في المقاومة يُكشف بقياس شدة تيار يجري في المُحِس. إلا أن الأصل الفيزيائي لمفعول المقاومة العملاقة مختلف كلياً عن أصل مفعول المقاومة اللامتناحية، ويتطلب طبقات مغنطيسية متعددة أكثر تعقيداً لاستغلال هذه الظاهرة. وتستحق تلك التعقيدات بذل الجهد لتحقيقها. فمعاملات المقاومة المغنطيسية العملاقة تقارب الـــ $\Delta R/R_{min}$~ 15%، ولذا فإن جميع المُحسَّات المستعملة اليوم في سواقات الأقراص الصلبة تعتمد على مفعول المقاومة المغنطيسية العملاقة.

يبيِّن الشكل 4.14 صورة مضخَّمة لمُحِس ذي مقاومة مغنطيسية عملاقة. تتناسب مقاومة المُحِس مع $\cos(\theta)$، حيث θ هي الزاوية بين الطبقتين المغنطيسيتين الحديديتين في المُحِس اللتين تتكوَّنان عادة من CoFe أو NiFe، بسماكة تقل عن 30 Å. ويعتمد التركيب الفعلي للطبقتين على الحساسية والتخصُّر المغنطيسي ومجال قيم المقاومة المغنطيسية العملاقة اللازمة للمحس. وتفصل بين الطبقتين الحديديتين طبقة نحاس سماكتها تساوي

نحو Å 40. وينتج مفعول المقاومة العملاقة من الانتقال التفضيلي للإلكترونات ذات التدويمات المتوازية عند ملتقى الطبقتين المغنطيسيتين. ويُعتبر النحاس خياراً جيداً للطبقة الفاصلة، لأن الإلكترونات تستطيع الانتقال من الطبقتين المغنطيسيتين مسافات طويلة داخل النحاس من دون أن تصبح اتجاهات تدويمها عشوائية. وتُثبَّت إحدى طبقتي المُحِس، وهذا يعني أن اتجاه مغنطيسيتها لا يتأثر بالمجالات المنبثقة من القرص. ويتحقَّق هذا التثبيت بالقرْن التبادلي بين الطبقة المغنطيسية الحديدية وطبقة المغنطيسية الحديدية المضادة التي كالــ IrMn أو الــ PtMn. أما الطبقة المغنطيسية الحديدية الأخرى فهي حرة الدوران استجابة للمجالات المنبثقة من القرص. وتُغطى كدسة طبقات المُحِس عادة بطبقة Ta لتحميها من الأكسدة.

وبغية تشغيل المُحِس على نحو سليم، يجب تثبيت اتجاه المغنطيسية في الطبقة الحرة. ويتحقَّق ذلك بوضع طبقة مغنطيسية دائمة (على سبيل المثال، CoPtCr) مقابل حواف المحس (الشكل 4.14). وتولِّد مغانط الاستقرار تلك ذات القهرية العالية مجالاً يوجِّه الطبقة الحرة عمودياً على الطبقة المثبَّتة في حالة انعدام المجال الخارجي. ونظراً إلى أن مقاومة المُحِس تتناسب مع $\cos(\theta)$، سوف تكون استجابة المُحِس عند انتقاله من نقطة الانحياز $\theta = 90^o$ خطية تقريباً.

ولتحسين استبانة المحس، يُحشر بين طبقتين من مادة مغنطيسية طرية في الأعلى والأسفل، وتتألف تلك المادة عادة من سبيكة بِرْم أو سِنداست(*) (Sendust). وهاتان الطبقتان الطريتان، المعروفتان بالحجابين، تعزلان المحس عن المجالات الشاردة (Stray fields) الناتجة من تغيُّرات مغنطيسية أخرى مجاورة. ويُفصل المحس عن الحجابين المغنطيسيين بفجوتين عازلتين رقيقتين من الألومينا عادة. وتُعرف المسافة بين الحجابين بفجوة القراءة، وهي تُحدِّد الاستبانة الخطية للمحس. تذكَّر أن عرض مسلك البتات يتحدَّد بعرض رأس القطب. ويساوي عرض المسلك في المحس MR_w عادة 70% من عرض رأس القطب. وعندما يكون المحس أضيق من الكاتب، سوف يكون تأثُّر المحس بالمجالات الشاردة من المسالك المجاورة على القرص أقل. وفيما يخص المنتجات ذات الكثافة السطحية $40\ Gbit/in^2$، يجب أن يكون $MR_w = 250\ nm$.

(*) مسحوق مغنطيسي ابتُكِر في عام 1936 في سِنداي باليابان ليكون بديلاً من سبيكة برْم. أما تركيبه فهو 85% حديد، و 9% سليكون، و 6% ألمنيوم.

3.14 تقانات التصنيع والتحجيم

Fabrication technologies and scaling

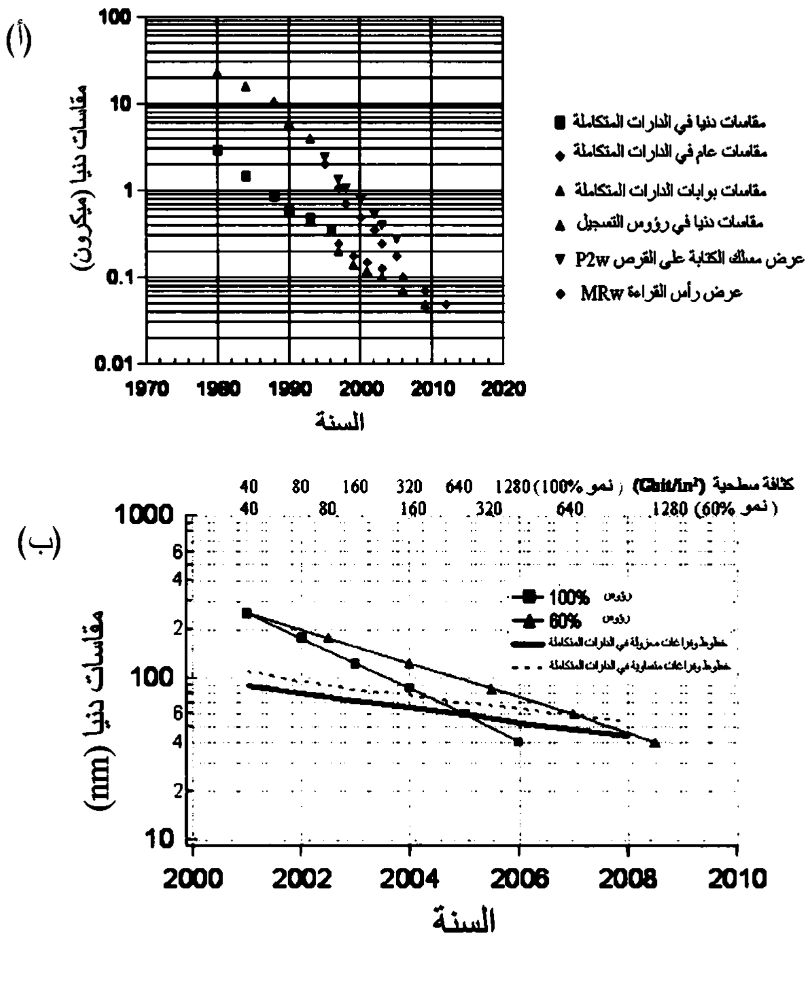
1.3.14 قانون مور للتسجيل المغنطيسي

Moore's law for magnetic recording

يقاس التقدم في صناعة التسجيل المغنطيسي بالمعدل السنوي لازدياد الكثافة السطحية في سواقات الأقراص الصلبة. ويساوي هذا التزايد حالياً ما بين 60% و 100% سنوياً. وبغرض المقارنة، يُقاس التقدُّم في صناعة الدارات المتكاملة بالازدياد السنوي لعدد الترانزستورات في الدارة المتكاملة. ويساوي هذا الازدياد ما بين 60% و 100% سنوياً أيضاً. يتصف هذا التقدُّم التقاني بأنه ذو سلسلة هندسية مع الزمن، ويُعرف عموماً بقانون مور Moor law.

تُترجَم متطلبات قانون مور مباشرة إلى متطلبات مقاسات دنيا في بنية الترانزستور. وفي تطبيقات التسجيل المغنطيسي، تعتمد الكثافة السطحية في سطح القرص على مساحة خلية البت التي تساوي حاصل ضرب سماكة فجوة القراءة بعرض المسلك المغنطيسي. ويجب أن تتقلَّص هذه الأبعاد بنحو 20–30% سنوياً للمحافظة على زيادة في الكثافة السطحية تساوي 60–100% سنوياً. وفي صناعة الدارات المتكاملة، يعتمد عدد الترانزستورات في الدارة على حجم الدارة وتصميم خلية الترانزستور وعلى المقاسات الدنيا لمكونات خلية الترانزستور. وتاريخياً، أسهم كل من هذه العوامل في ازدياد كثافة الترانزستورات. ونتيجة لذلك وجب أن تتقلَّص المقاسات الدنيا لمكونات خلية الترانزستور بما بين 10–15% سنوياً فقط لتحقيق ازدياد يساوي 60–100% في عدد ترانزستورات الدارة سنوياً. يبيِّن الشكل 5.14–أ تغيُّر المقاسات الدنيا في رؤوس التسجيل المصنوعة من أغشية رقيقة وفي الدارات المتكاملة خلال الثلاثين سنة التي سبقت عام 2000. ويوحي هذا الشكل بتقارب المقاسات الدنيا في أغشية رؤوس التسجيل والدارات المتكاملة في منتصف العقد الأول من القرن الحادي والعشرين، وهذه نتيجة مباشرة لانعكاس " قانون مور" على متطلبات المقاسات الدنيا في كل من التقانتين. وفقاً لما يُبيِّنه الشكل 5.14–أ، تسارع تزايد الكثافة السطحية في منظومات التسجيل المغنطيسي حوالى عام 1998 من 60% حتى 100% حين اختراع المحس ذي المقاومة المغنطيسية العملاقة العالي الحساسية. ويعكس الشكل 5.14– ب هذا التغير المتسارع مع نظرة أكثر تفصيلاً

إلى متطلبات المقاسات الدنيا في رؤوس الأغشية الرقيقة، وللتقارب بين المقاسات في الدارات المتكاملة ورؤوس التسجيل. لاحظ أن التسجيل المغنطيسي سوف يتطلب مقاسات دنيا تساوي نحو 50 nm في منتصف العقد الأول من القرن الحالي.



الشكل 5.14 (أ) توقُّعات تغيُّرات المقاسات الدنيا في الدارات المتكاملة ورؤوس التسجيل ذات الأغشية الرقيقة (بدءاً من عام 2000 بافتراض زيادة مقدارها 60% في الكثافة السطحية في رؤوس التسجيل وانخفاض بمقدار 50% للمقاسات الدنيا في الدارات المتكاملة كل 6 سنوات). (ب) توقُّعات التحجيم في العقد الأول من هذا القرن. الكثافة السطحية الموافقة للمقاس الأدنى مبيَّنة فوق الرسم البياني.

2.3.14 قضايا تحجيم وسط الخزْن Media scaling issues

إن التقدم في مجالات وسائط الخزْن ورؤوس التسجيل والملتقى بين الرأس والقرص ضروري لاستمرار كثافة التخزين المغنطيسي بالازدياد. سوف نناقش قضايا تحجيم وسائط الخزن بالتفصيل فيما بعد، أما هنا فسوف نلقي الضوء باختصار على الصعوبات التي تواجه تطوير الوسائط المغنطيسية الملائمة لكثافات خزن سطحية أكبر من $100\ Gbit/m^2$.

تجلَّى أكثر الإنجازات الأخيرة أهمية في مجال وسائط الخزْن بالإدخال التجاري السريع للوسائط ذات القرن بالمغنطيسية الحديدية المضادة[4] (Antiferromagnetically coupled) AFC. في هذه الوسائط، فُصِلت المنطقة النشطة مغنطيسياً إلى طبقتين مغنطيسيتين حديديتين بـ 6 Å من الـ Ru. عند سماكة الـ Ru تلك، تؤدي إلكترونات التوصيل في الـ Ru إلى تأثيرات متبادلة قوية جداً تدفع الطبقتين المغنطيسيتين الحديديتين إلى الاصطفاف المتوازي المتعاكس، أي إلى القرْن المغنطيسي الحديدي المضاد. لذا تكون السماكة المغنطيسية الفعالة لوسط الخزْن صغيرة ومستقلة عن سماكة الطبقة الفعلية. وهذا يسمح للبتات أن تتألَّف من حُبيْبات أثخن ذات حجوم أكبر، وهذا يُحسِّن الاستقرار الحراري.

ويمكن لتحسينات أخرى في وسائط الخزن المغنطيسية أن تأتي من جسيمات مغنطيسية نانوية[5]. تعطي طرائق صنع الوسائط بالترذيذ الشائعة حُبيْبات ذات حجوم مختلفة. ومن الممكن تحقيق جسيمات نانوية مغنطيسية حديدية ذات توزُّع حجوم ضيق جداً وطلاؤها على شكل طبقة (أو طبقات) متجانسة على القرص. وبتضييق التوزُّع الحجمي، يمكن الوصول إلى حجم وسطي صغير للجسيمات قبل بلوغ بداية تكوُّن المغنطيسية المؤقتة الفائقة.

وإحدى الطرائق اللافتة التي يمكن أن تؤخِّر تكوُّن المغنطيسية المؤقتة الفائقة هي تشكيل وسط الخزن بالليثوغرافيا الضوئية. فعوضاً عن أن يكون الوسط غشاء مغنطيسياً مستمراً، تُستعمل تقنيات الليثوغرافيا الضوئية لتكوين جزر منعزلة من مادة مغنطيسية حديدية. وباستعمال مواد ذات قرْن مغنطيسي مضاد، يبدو أن من الممكن زيادة الكثافة السطحية للوسائط الحُبيْبية المعتادة إلى أكثر من $200\ Gbit/in^2$. وبافتراض أن منطقة البت مربعة، فإن طول ضلع خلية البت عند الكثافة السطحية $200\ Gbit/in^2$ سوف يكون أصغر من 60 nm تقريباً، وهذه قيمة أصغر من الحد الأدنى للاستبانة المخطط لها في الليثوغرافيا الضوئية في العقد القادم. إن أي تقنية تشكيل بالليثوغرافيا الضوئية لوسائط

الخزْن يجب ألاّ تكلِّف أكثر من نحو دولار واحد لكل قرص كي تكون مجدية اقتصادياً. لذا يجب الاهتمام جدياً بتطوير تقانة ليثوغرافيا بالضغط عالية الاستبانة أو ربما تجميع ذاتي متناظر قطرياً.

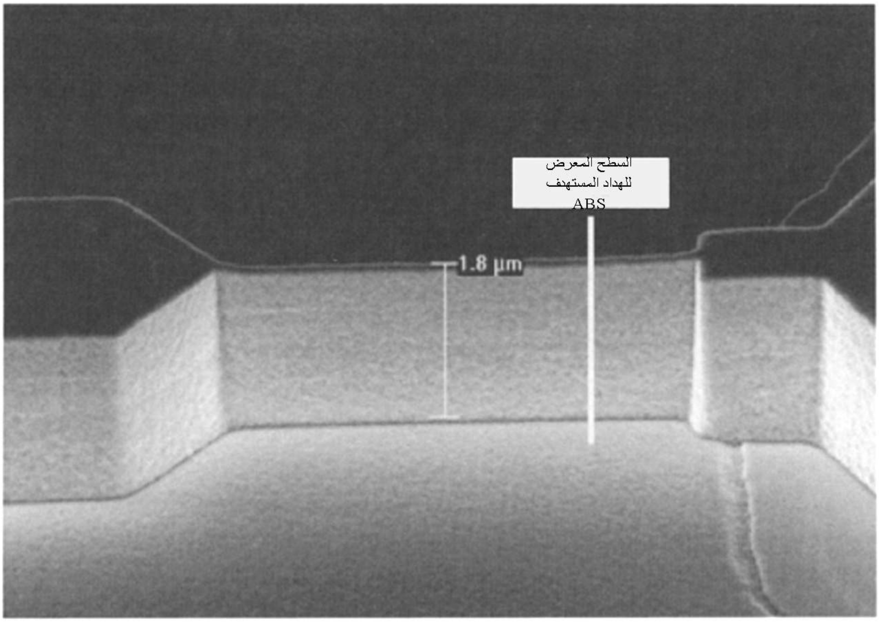
ومهما كان شكل وسط الخزْن، يمكن تأخير بدء تكوُّن المغنطيسية المؤقتة الفائقة عند الكثافة السطحية العالية بزيادة قهرية الوسط. وعادة، تكون قهرية الوسط محدودة بقابليته للكتابة عليه، ولذا فإن التحسينات التي تسمح لرأس التسجيل بأن يكتب على وسائط ذات قهرية عالية سوف تكون أساسية لزيادة كفاءة الخزن المغنطيسي. ووفقاً للمعادلة 4.14، يتمثَّل أحد التحسينات الواضحة في إنقاص الفجوة الفاصلة بين رأس القطب والكاتب، وهذا مجال بحوث مستمرة. ويمكن أيضاً تحقيق تحسين بمقدار الضِعْف في شدة مجال الكتابة باستعمال التسجيل العمودي. في التسجيل العمودي، يوجد في رأس الكاتب قطب واحد. أما القطب الثاني فهو طبقة مغنطيسية طرية تحتية على القرص. لذا يقع وسط التسجيل المغنطيسي مباشرة ضمن فجوة الكتابة حيث يكون المجال أشد كثيراً من المجال بين القطبين المستعمل في التسجيل الطولي المعطى في المعادلة 4.14. وقد أتت صفة العمودي هنا من حقيقة أن مجال الكتابة هو الآن عمودي على وسط التسجيل بدلاً من أن يكون موازياً له، وهذا يعني أن اتجاه مغنطيسية البتات سوف يكون إلى داخل أو خارج مستوي القرص. وهناك تقنية أخرى يمكن أن تسهِّل الكتابة على وسائط ذات قهرية عالية هي التسجيل بمساعدة الحرارة (Thermally-assisted recording). يمكن لقهرية عدد من المواد المغنطيسية أن تنخفض كثيراً حين تسخينها. وبوضع بعض آليات التسخين المحلية ضمن الرأس الكاتب، من الممكن تخفيض قهرية الوسط مؤقتاً في أثناء نبضة الكتابة القصيرة، وتعود درجة حرارة الوسط بعدئذ إلى درجة الحرارة الأصلية، تاركة البتات المكتوبة في حالة مستقرة.

3.3.14 قضايا تحجيم الكاتب Writer scaling issues

لقد تطرَّقنا إلى العديد من التقنيات التي ستُستعمل في تحجيم الكاتب، ومنها مثلاً رؤوس قطب ذات B_s أعلى والتسجيل بمساعدة الحرارة. وفي هذا المقطع سوف نناقش الصعوبات التي تواجه الليثوغرافيا الضوئية في تحجيم رأس القطب ذي الطول 2 µm إلى أبعاد أقل كثيراً. وفقاً لما ذُكِر سابقاً، يُصنع رأس القطب بالطلاء الكهربائي لسبيكة مغنطيسية ذات B_s عالية عبر رَوْسم ممانع(*) (Resist stencil). يُعتبر الترسيب الكهربائي

(*) الروْسم هنا هو صفيحة مثقبة وفقاً للأشكال المرغوب في طلائها. أما صفة الممانع فتأتي من منعه توضيع الطلاء عبر المناطق غير المثقبة.

بهذه الطريقة فناً قائماً بذاته، وتجدر الإشارة إلى عمل سابق مثير للاهتمام جرى فيه صنع أسلاك نانوية ذات مقاومة مغنطيسية عملاقة بالترسيب الكهربائي[6]، ونأمل بأن العمل في هذا المجال يمكن أن يستفيد من بعض تقنيات الطلاء0 المناقشة لاحقاً.



الشكل 6.14 صورة مجهر المسح الإلكتروني لرأس قطب مطلي. جرى تكوين الروْسم الواقي الذي يساوي ارتفاعه 2 µm وعرضه 200 nm بواسطة حزمة إلكترونية قدرتها 100 kev. وقد رُسم خط لتوضيح المكان الذي يكوِّن عنده الصقل السطح المعرَّض للهواء.

ويُعتبر اختيار طبقة البذرة على درجة عالية من الأهمية لتحقيق تنمية صحيحة للغشاء في أثناء الطلي، ويجب أن يتصف الرَوْسم الواقي بالتصاق ممتاز لمنع تكوُّن هالة " تحت الطلاء " تنجم عن إزالة المادة الممانعة فيما بعد. وحين طلي رؤوس قطب ضيقة، يتحسن ضبط التجانس وتيار الطلاء كثيراً بإنشاء إطار طلاء كبير حول شكل رأس القطب الصغير. من دون إطار من هذا القبيل، وحين طبع أشكال نانوية المقاس عند شدات تيار عالية، يصعب ضبط معدلات الترسيب والتجانس. ومن الأمور التي يجب الانتباه إليها أيضاً حين طلي الأشكال الصغيرة ذات النسب الباعية الكبيرة أن محدوديات انتقال الكتلة يمكن أن تؤدي إلى تدرُّج ملحوظ في تركيب المادة في أثناء الطلي الكهربائي (Electroplating).

طبعاً، قبل البدء بالطلي الكهربائي برَوْسم واق ذي نسبة باعية عالية، يجب تكوين الرَوْسم ذاته. باستعمال الليثوغرافيا بحزمة إلكترونية قدرتها تساوي 100 kev، جرى تشكيل مسلك طوله يساوي 2 μm وعرضه يساوي 200 nm (الشكل 6.14). إن تكوين مسالك من هذا القبيل بنسب باعية كبيرة في مادة ممانعة سميكة مستحيل بالليثوغرافيا الضوئية. لكن يمكن استعمال طبقة واقية تُحفر فيها الأشكال، ومن ثَمَّ تُنقل الأشكال بالتصوير إلى طبقة بوليمر تحتية بالحفر الأيوني التفاعلي. ويمكن أيضاً طلي رأس قطب ذي مسلك أعرض، ثم يجري تضييقه بالقص بعد الترسيب الكهربائي. تخفِّف هذه الطريقة من قيود الليثوغرافيا الضوئية والطلي، لكنها تؤدي إلى ظهور صعوبات في تشذيب رأس القطب. فالسبائك ذات الـ B_s العالية المستعملة في رؤوس الأقطاب ليست قابلة للحفر الأيوني التفاعلي، ولذا لا يمكن استعمال سوى بعض أنواع الترذيذ الفيزيائي لتشذيب رؤوس الأقطاب. وإحدى الطرائق الشائعة في استعراضات التسجيل المغنطيسي الفائق الكثافة هي تشذيب رأس القطب بواسطة حزمة أيونية مبأَّرة FIB (Focused ion beam). صحيحٌ أنه يمكن تكوين رؤوس أقطاب دقيقة جداً بواسطة الـ FIB، إلا أن الإنتاجية المنخفضة لهذه الطريقة تجعلها غير ملائمة للتصنيع الكمي. يُضاف إلى ذلك أنه مع استمرار تحجيم عرض مسلك رأس القطب، يمكن للضرر الحاصل في الخصائص المغنطيسية لرأس القطب نتيجة زرع أيونات Ga^+ في أثناء الحَفْر (التفريز) الأيوني (Ion milling) أن يتحوَّل إلى مشكلة.

واستُعمل الحفر الأيوني بأيونات الأرغون منذ مدة طويلة لتشكيل المواد المغنطيسية. فجهود التسريع الكهربائي المستعملة في الحفر تقل عادة عن 1 kV، وهذا ما يقلِّل من صعوبة الزرع. بالحفر بزاوية ملائمة، من الممكن حفر رأس القطب جانبياً بسرعة أكبر من الحفر الشاقولي، لكن ذلك يؤدي حتماً إلى نقص ملحوظ في ارتفاع رأس القطب خلال أي عملية تشذيب بالحفر الأيوني. لذا، ونظراً إلى كون كمية رأس القطب التي يمكن تشذيبها بالحفر الأيوني محدودة، يجب أن يكون رأس القطب المطلي ذا نسبة باعية عالية من البداية.

يمكن التخفيف من أعباء التحجيم بالليثوغرافيا الضوئية لعرض مسلك الكاتب بالتوجُّه إلى التسجيل العمودي. فنظراً إلى اختلاف طريقة انتقال الدفق في رأس التسجيل العمودي ذي رأس القطب الواحد، فإن النسب الباعية العالية اللازمة حالياً في رؤوس الكتابة الطولية ليست ضرورية. وفي الواقع يمكن الاستغناء عن الترسيب الكهربائي حينئذ والاستعاضة عنه بالحفر الأيوني فقط المستعمل في صنع المحس الموصوف فيما يلي.

4.3.14 قضايا تحجيم المُحِس Sensor scaling issues

سبق أن ذكرنا أن المُحِس هو كدسة طبقات متعددة من مواد مختلفة. ويُعتبر تجانس سماكات الطبقات وجودة الالأسطح البينية بينها على درجة من الأهمية لأداء المُحِس. إذا حاولنا صنع محس ذي عرض مسلك ضيق بترذيذ الطبقات عبر رَوْسم ممانع، ومن ثم إزالة المادة الممانعة، فإن جودة الكدسة المتعددة الطبقات ستكون غير ملائمة. لذا يجب ابتداء تكوين المحس بالتنمية المتحكَّم فيها بدقة لكدسة المحس المتعددة الطبقات، وبعدئذ تُجرى معالجة بإزالة المادة (Subtractive processing) لتحديد عرض المسلك.

ونظراً إلى أن معظم المواد الموجودة في كدسة المحس ليست ملائمة للحفر الأيوني التفاعلي، يجب استعمال الحفر الأيوني في خطوة إزالة المادة تلك. توجد للمادة الممانعة المستعملة في خطوة تحديد عرض مسلك المحس وظيفتان: فهي القناع الذي يحمي المُحِس خلال الحفر الأيوني، وهي الرَوْسم القابل للنزع المستعمل لترسيب مادة الانحياز المغنطيسي ومادة النهايتين الذي يحصل مباشرة بعد الحفر. ونظراً إلى أن الوصلة بين حافة المحس المفرَّزة ومادة الانحياز المغنطيسي الدائم حرجة لأداء المُحِس، غالباً ما تُستعمل زوايا تفريز وترسيب متعددة لتحقيق ميل ونظافة هذا السطح البيني.

ووفقاً للمبيَّن في الشكل 5.14، كان أصغر حجم لرأس التسجيل، أي لعرض مسلك المُحِس، تاريخياً أكبر من أصغر حجم لمكونات الدارات المتكاملة. وهذا ما مكَّن صناعة التسجيل المغنطيسي من اقتباس تقانة الليثوغرافيا الضوئية التي طُوِّرت لتصنيع الدارات المتكاملة. على سبيل المثال، أُدخِلت المُسقِطات الخطوية(*) للأشعة فوق البنفسجية البعيدة(**) Deep UV stepper ذات طول الموجة الذي يساوي 248 nm في صناعة الدارات المتكاملة في عام 1995، في حين أنها لم تدخل في صناعة مُحِسّات رؤوس التسجيل حتى عام 2001. باستعمال إزاحة الطور والمُسقطات الخطوية 193 nm، يجب أن يكون من الممكن تحقيق محس مقاومة مغنطيسية بالليثوغرافيا الضوئية يقارب عرض المسلك فيه 50 nm. ووفقاً للمبيَّن في الشكل 5.14، يتقلَّص المُحِس بسرعة أكبر من تقلُّص عرض

(*) المُسقِط الخطوي stepper هو جهاز إسقاط دوار يُسقط الصور تباعاً خطوة بعد خطوة (المترجم).

(**) الأشعة فوق البنفسجية البعيدة هي التي يقل طول موجتها عن 300 nm. والأشعة فوق البنفسجية البعيدة جداً هي التي يقل طول موجتها عن 13.5 nm (المترجم).

البوابة في رقاقات الدارات المتكاملة، لذا يمكن لصناعة التسجيل المغنطيسي أن تصل إلى مقاسات صغرى من رتبة 50 nm قبل صناعة الدارات المتكاملة. إلا إن تطوير تقانة الـــ 157 nm أو مُسقِطات خطوية للأشعة فوق البنفسجية البعيدة جداً Extreme UV لتصل إلى ما هو أصغر من هذا المقاس لن يحصل إلا تبعاً لاحتياجات صناعة الدارات المتكاملة التي هي أوسع كثيراً، وإذا لم يحصل ذلك، فإن محدوديات أدوات الليثوغرافيا الضوئية الحالية سوف تحول دون نمو الكثافة السطحية في التسجيل المغنطيسي في المستقبل المنظور. لكن يمكن لليثوغرافيا بالكتابة المباشرة بحزمة الإلكترونات أن تكون سبيلاً إلى الالتفاف على هذه المحدوديات في الليثوغرافيا الضوئية. فكثافة الأشكال ذات الاستبانة العالية على رقاقات رأس التسجيل ضئيلة جداً، والإنتاجية اليومية للرقاقات اللازمة في صناعة التسجيل المغنطيسي أقل كثيراً من الإنتاجية اليومية في صناعة الدارات المتكاملة، ولذا يمكن لليثوغرافيا بحزمة الإلكترونات ذات الكتابة المباشرة أن تصبح حلاً لصناعة خزن البيانات مغنطيسياً[7].

وإذا كانت الليثوغرافيا بالكتابة المباشرة بحزمة الإلكترونات، برغم إنتاجيتها المنخفضة، حلاً ممكناً لتحديد عرض المسلك في المحِس ذي المقاومة المغنطيسية، فقد يكون من الواجب استقصاء استعمال تقنية الحزمة الأيونية المبأَّرة FIB المنخفضة الإنتاجية أيضاً. ظاهرياً، تبدو الـــ FIB خياراً مغرياً، فهي توفِّر الاستبانة المطلوبة، وتلغي خطوة الحفر الأيوني. ونظراً إلى أن مفاعيل الحافة سوف تزداد أهمية عندما يتناقص عرض المسلك، هناك حاجة إلى معالجة تجعل تغيُّر الحواف أصغرياً. لذا فإن أعماق الاختراق والزرع الكبيرين المتأصلين في الـــ FIB تجعل من استعمالها بعيد الاحتمال في تصنيع رؤوس ذات عرض مسلك فائق الضيق.

بعد كل هذا الاهتمام الذي أوليناه لمعالجة عرض المسلك بالليثوغرافيا الضوئية، قد يتساءل القارئ الفطن عن سبب عدم تطرُّق هذه المناقشة لارتفاع الشريط (Stripeheight) (المسافة بين السطح المعرَّض للهواء والحافة الخلفية للمحس)، لأن عرض المسلك وارتفاع الشريط متشابهان بالمقاس. يُعدُّ ارتفاع الشريط مثالاً للأشكال التي أشرنا إليها سابقاً التي تتحدَّد مقاساتها الصغرى بسيرورة الصقل. عملياً، يُجعل ارتفاع الشريط كبيراً جداً، وتُمدُّ حافته الأمامية بعيداً إلى ما بعد الموقع المستهدف للسطح المعرَّض للهواء. ووضعية الحافة الخلفية لهذا الشريط بالنسبة إلى السطح المعرَّض للهواء هي التي تحدِّد عملياً ارتفاع الشريط. ومن الواضح أن التحكُّم في ارتفاع الشريط في مجال المقاسات الواقعة تحت الـــ 100 nm يتطلب دقة ترسيب كبيرة جداً لحافة المحس الخلفية في أثناء سيرورة الصقل.

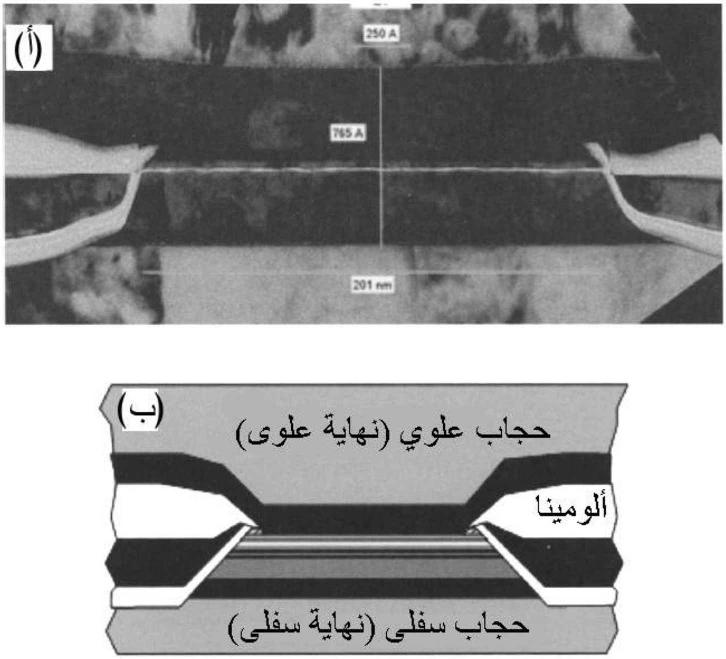
وفي حين أن تقليص الأبعاد الجانبية للمُحِس تُحسِّن استبانة عرض المسلك، فإن المسافة الفاصلة بين الحجابين العلوي والسفلي في المحس، أي فجوة القراءة، يجب أن تُقلَّص لتحسين الاستبانة الخطية. وفي هندسة المحس ذي التيار الذي في المستوي الحالية، لا توجد سوى طريقتين فقط لتقليص فجوة القراءة: جعل كدسة المحس أرق أو تقليص الفجوات العازلة. قد يكون من الممكن جعل كل طبقة مغنطيسية حديدية أرق بـــ 5 Å، ولذا يكون تقليص سماكة طبقة المغنطيسية الحديدية المضادة (التي تساوي حالياً نحو 200 Å) هي التقليص الهام الوحيد الذي يمكن تحقيقه. وعند عروض المسالك الصغيرة، يمكن لمفاعيل المقاس المغنطيسي أن تسمح بترقيق الطبقة المثبَّتة أو حتى إلغائها، إلا أن استقرار المُحِس يمكن أن يتعرض للاضطراب إذا حصل تخفيض كبير في قوة التثبيت. لكن حالياً، يَمنع إمكان حصول تماس كهربائي بين المحس والحجابين التقليص الجائر للطبقات العازلة (تساوي سماكة كل طبقة حالياً نحو 150 Å). وقد تمكِّن مواد الفجوة العالية الجودة وجودة الترسيب من تحقيق بعض الكسب في هذا المجال.

5.3.14 المحسَّات ذات التيار المعامد للمستوي CPP Sensors

وفي نهاية المطاف، قد يكون السبيل الأوفر حظاً لتحجيم فجوة القراءة إلى أدنى حد ممكن هو الانتقال إلى هندسة المحسَّات ذات التيار المعامد للمستوي. وفقا للمبيَّن في الشكل 7.14، يمثِّل الحجابان العلوي والسفلي الآن النهايتين، وبذلك لا توجد فجوات عازلة فوق أو تحت المُحِس. فإذا استُعملت لمغنطيس الانحياز الدائم مادة موصلة بغية جعل المُحِس مستقراً، وجب أن تكون هناك طبقة عازلة رقيقة لمنع مادة المغنطيس الدائم من قصر تدفق التيار عبر المحس.

هناك العديد من الصعوبات التي يجب التغلب عليها قبل أن تحل المُحسَّات ذات التيار المعامد للمستوي محل تلك ذات التيار الذي في المستوي في رؤوس التسجيل التجارية. وتتجلى الصعوبة الكبرى في إيجاد مادة مُحِس تتحقق فيها التشكيلة المثلى لقيمتَي المقاومة المغنطيسية العملاقة والمقاومة النوعية. افترض أننا نريد محساً ذا تيار معامد للمستوي، أبعاده الجانبية متوافقة مع التسجيل بكثافة $200\ \mathrm{Gbit/in^2}$، ويتألف من الكدسة الثلاثية CoFe/Cu/NiFe. تتصف هذه الكدسة بجداء مقاومة في مساحة يساوي نحو $1.0\ \mathrm{m\Omega um^2}$، أي إن مقاومة المحس تساوي 3 Ω فقط، وهذه قيمة أقل كثيراً من القيمة Ω 50 المستهدفة لتحقيق أفضل نسبة إشارة إلى ضجيج في رأس التسجيل. أو يمكن لحاجز

نفقي رقيق أن يحل محل الفاصل Cu. هناك تقارير عن نسب مقاومة مغنطيسية ممتازة باستعمال حواجز من Al_2O_3، لكن جداء المقاومة في المساحة فيها تساوي نحو $10\ \Omega um^2$، وهذه قيمة توافق مقاومة محس تساوي $3000\ \Omega$ عند كثافات سطحية تساوي $200\ Gbit/in^2$. وهذه المقاومات الكبيرة غير ملائمة لتسجيل البيانات ذات المعدلات العالية.



الشكل 7.14 (أ) صورة مجهر نفاذ إلكتروني (TEM) لمحس ذي تيار معامد للمستوي يُنظر إليه من جهة السطح المعرَّض للهواء. (ب) رسم تخطيطي للمحس. طبقة مغنطيس الانحياز الدائم معزولة عن المحس بواسطة طبقة رقيقة من الألومينا. والحاجز النفقي في المحس هو الخط الأبيض الرفيع المبيَّن في الصورة.

وبافتراض العثور على المادة الملائمة للمحس ذي التيار المعامد للمستوي، وذي الكثافة السطحية العالية، يجب أن تكون مقاومة النهايتين العلوية والسفلية صغيرة بغية تقليص المقاومة الطفيلية، الناجمة عن اكتظاظ الأجهزة الضيقة بالتيار، إلى حدِّها الأدنى. وإذا استُعمل حاجز نفقي لدرء القصر، فإن من غير الممكن حصول إعادة ترسيب لمادة عالية الموصلية خلال عملية الحفر الأيوني التي تحدِّد عرض المسلك. ولا يمكن أيضاً انتشار مادة موصلة عبر الحاجز النفقي الرقيق في أثناء سيرورة الصقل التي تحدِّد السطح المعرَّض للهواء. ويمكن لهندسة التيار المعامد للمستوي أن تفرض قيوداً أيضاً على

مطالات التيارات المستعملة في المحس. فخلافاً للمقاومة المغنطيسية العملاقة في الموصلات، تنخفض قيمة المقاومة المغنطيسية النفقية انخفاضاً حاداً فوق عتبة فولتية انحياز معينة. وفي المحسات ذات التيار المعامد للمستوي المعدنية ذات الأبعاد الصغيرة جداً، يمكن لظاهرة النقل بالتدويم أن تؤثر في استقرار الطبقة الحرة عند كثافات التيار العالية[8].

6.3.14 قضايا تحجيم الملف Coil scaling issues

إن الحاجة إلى تحجيم أبعاد المحس والكاتب بغرض تحقيق كثافة سطحية عالية واضحة طبعا. إلا أنه يمكن تحقيق كسب مهم في أداء رؤوس التسجيل أيضاً بتقليص خطوة لفات الملف. يقع العدد الأمثلي للفات الملف n في رؤوس التسجيل الحديثة بين أربع وثماني لفات. وينخفض تحريض الملف، الذي يتناسب مع n^2، بتقليل عدد اللفات. ويمكن لهذا التقليص أن يكون مفيداً في حالة تسجيل بيانات ذات معدلات عالية جداً (أكبر من 1 Gbit/sec). ونظراً إلى التوقف عن استعمال الملف المحث محسّاً، يمكن التفكير بالتوجه إلى تصميم الكاتب ذي اللفة الواحدة. لكن لتوليد نفس المجال الذي يولِّده ملف ذو n لفة، تجب مضاعفة شدة تيار ملف اللفة الواحدة n مرة، وهذا تيار أكبر مما يمكن لصادر التيار المصنوعة من دارات متكاملة أن تعطيه. أما البديل فهو تقليص نصف قطر الملف، فذلك يُحسِّن أداء الكاتب من ناحيتين. فوفقاً لما تنطوي عليه المعادلة 1.14، يزداد متوسط شدة المجال داخل الملف مع نقصان نصف القطر. ويتناسب تحريض اللفة الواحدة أيضاً مع نصف قطر اللفة.

في آخر ما تُوصِّل إليه في تقانة رؤوس التسجيل، تُصنع الملفات من نحاس مرسب كهربائياً، وهي ذات عرض يساوي نحو 0.5 µm وخطوة تساوي 1 µm. ويُستعمل الترسيب الكهربائي لأن الملفات يجب أن تكون سميكة (عادة 3 µm) لتتحمَّل شدات تيار تصل حتى 25 mA من دون حصول تسخين مفرط. ويمكن أن تكون لتقانات المعالجة التي طُوِّرت لصنع الملفات الضيقة الخطوة وذات النسب الباعية العالية المستعملة في رؤوس التسجيل تطبيقات أخرى. على سبيل المثال، يمكن استعمال ملفات مشابهة لتكون ملفات محثة ذات مقاومة منخفضة في بعض تطبيقات إلكترونيات الموجات الميكروية. يُضاف إلى ذلك أن ملفات النحاس يمكن أن تكون مثالية للتصنيع النانوي للمغانط الكهربائية التي يجري اختبارها في المصائد الذرية والمرايا[9]، ولبعض التطبيقات الحيوية.

4.14 الخلاصة Summary

نلخص فيما يلي بعض النقاط المفتاحية المتعلقة بمعالجة سواقات الأقراص المغنطيسية الصلبة في مقياس المقاسات النانوية:

- تحتوي سواقة القرص الصلب على عدة مكونات نانوية المقاس ذات علاقة متداخلة فيما بينها: وسط الخزْن والمحس والكاتب والملف. وجميع هذه المكونات يجب أن تُحجم معاً بغية زيادة الكثافة السطحية في منظومة التسجيل.
- حين تحجيم وسط الخزْن، تجب الموازنة بين قيود المغنطيسية المؤقتة الفائقة وقابلية رأس التسجيل للكتابة على وسط ذي قهرية عالية.
- يمكن للتسجيل المساعَد حرارياً والتسجيل العمودي أن يوفرا طريقة للكتابة على الوسائط ذات القهرية العالية.
- يتقلّص عرض مسلك المحس بسرعة أكبر من تقلُّص أصغر المكوِّنات الموجودة في الدارات المتكاملة، ويمكن لهذا أن يمثِّل عائقاً في وجه استعمال تقانة الليثوغرافيا الضوئية، المستعملة في الدارات المتكاملة، في صناعة الخزن المغنطيسي.

مسائل Questions

1. وفقاً للمعادلة 1.14، وكي يكون الوسط مستقراً حرارياً مدة تزيد على 10 سنوات، يجب ألاّ تقل قيمة K_uV عن $40\ kT$. بافتراض أن الوسط مكوّن من حُبيْبات أسطوانية سماكتها تساوي 3 nm وفيها $K_u=1.5\times10^5\ \text{J/m}^3$، ما أصغر قطر للحبيبة يُحقِّق معيار الاستقرار هذا؟

2. أ– احسب باستعمال المعادلة 2.14 المجال H الذي يولِّده ملف ذو لفة واحدة عندما تمر فيه نبضة تيار شدته تساوي 10 mA؛ افترض أن قطر الملف يساوي 10 µm.

ب– إذا كان القطب مشبعاً كلياً بمجال شدته تساوي 10 mT، ما عدد اللفات المطلوبة في هذا الرأس؟

3. أـــ محِسٌّ مكون من مقاومة مغناطيسية عملاقة تساوي مقاومته $25\ \Omega$، ويمر فيه تيار تحسُّس شدته تساوي 2 mA، ومعامل مقاومته المغنطيسية يساوي 15%. ما مقدار فولتية الإشارة التي تتولَّد حين حصول تغيُّر مغنطيسي يؤدي إلى تدوير الطبقة الحرة بين $\theta = 80^{o}$ و$\theta = 100^{o}$. ما المفاعيل التي ترى أنها تحد من مقدار تيار المحِس؟

ب ـــ بغرض التبسيط، افترض أن حركة الوسط تولِّد دفق منتظم عبر سطح رأس محث. إذا كان طول ضلع ملف التقاط مكوّن من 30 لفة يساوي 100 nm، ما مقدار القيمة العظمى لفولتية الإشارة المتولِّدة فيها حينما يدور القرص بسرعة تجعل تدرُّج المجال المغنطيسي الأعظمي 10^{8} T/s؟

ج ـــ ما المقاس الذي يجب أن يكون الملف عليه كي تضاهي إشارته إشارة المحس ذي المقاومة المغنطيسية العملاقة في أ؟

د ـــ لاحظ أبعاد الرأس في الشكل 5.14–أ التي اتصف بها المحس *MR* حين ظهوره في عام 1991. ما مغزى تلك الأبعاد؟

هـــ ـــ حلت رؤوس المقاومة المغنطيسية محل الرؤوس المحثة في سواقات الأشرطة المغنطيسية قبل استعمالها في سواقات الأقراص الصلبة. ما سبب ذلك ؟

References المراجع

1. H. Neal Bertram, *Theory of Magnetic Recording*. Cambridge, MA: Cambridge University Press 1994.

2. M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Pert, F. Nguyen Van Dan, and F. Petroff, *Physical Review Letters:* vol. 61 (1988), p. 21.

3. R. E. Fontana, S. A. MacDonald, H. Santini, and C. Tsang, *IEEE Transactions on Magnetics*: vol. 35 (1999), p. 806.

4. E. E. Fullerton, D. T. Marulies, M. E. Schabes, M. Carey, B. Gurney, A. Moser, M. Best, G. Ze1tzer, K. Rubin, H. Rosen, and M. Doerner, *Applied Physics Letters*: vol. 77 (2000), p. 3806.

5. S. H. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, and A. Moser, *Science*: vol. 287 (2000), p. 1989.

6. A. Blondel, J. P. Meier, B. Doudin, and J.-P. Ansermet, *Applied Physics Letters*: vol. 65 (1994), p. 3019.

7. R. E. Fontana, J. Katine, M. Rooks, R. Viswanathan, J. Lille, S. MacDonald, E. Kratschmer, C. Tsang, S. Nguyen, N. Robertson, and P. Kasiraj, *IEEE Transactions on Magnetics*: vol. 38 (2002), p. 95.

8. J. A. Katine, F. J. Albert, R. A. Buhrman, E. B. Myers, and D. C. Ralph, *Physical Review Letters:* vol. 84 (2000) p. 3149

9. K. S. Johnson, M. Drndic, J. H. Thywissen, G. Zabow, R. M. Westervelt, and M. Prentiss, *Physical Review Letters:* vol. 81 (1998), p. 1137.

V

التقانة النانوية
في المنظومات التكاملية

Nanotechnology in Integrative Systems

الفصل الخامس عشر

مدخل إلى المنظومات التكاملية
Introduction to Integrative Systems

مايكل غيتان(*)

الهيئة القومية للمقايس والتقانة، غيثربرغ.

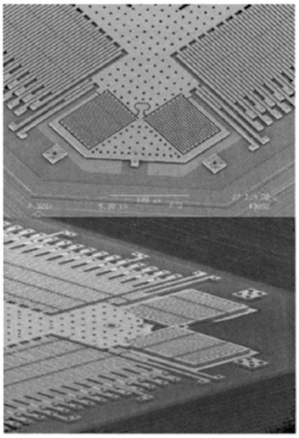
1.15 مقدمة Introduction

من الصعب هذه الأيام تخيُّل الحياة من دون الاستفادة من المكامَلة والحواسيب والإنترنت حتى إن مهام بسيطة من قبيل شراء الطعام دخلت عالم التقانة المتقدمة من خلال دفع الحساب المحوسب وتعرُّف المشتريات بالمسح الليزري وتحديد وزنها رقمياً، فضلاً عن المبادلات المالية إلكترونياً. وعندما تعود إلى بيتك قد تستعمل منظومة تحديد الموقع GPS المركَّب في سيارتك أو تجري اتصالاً بهاتفك الخلوي وأنت تشعر بأمان الوسائد الهوائية المتحكَّم فيها إلكترونياً. كل ذلك يمثِّل ما تدور حوله المنظومات التكاملية: ربط مهام معالجة المعلومات (الحوسبة) مع جمع المعلومات (التحسُّس) واتخاذ القرار (التفعيل).

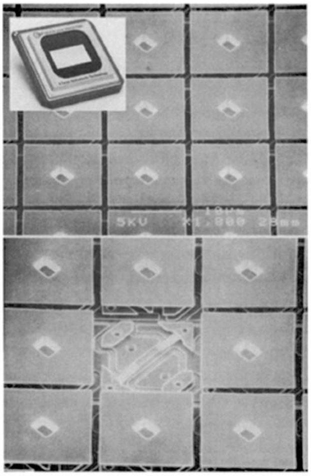
تسمى المنظومات التكاملية الحديثة اليوم بالمنظومات الإلكتروميكانيكية الميكروية MEMS (Micro ElectroMechanical Systems) وتقانة المنظومات الميكروية MST (MicroSystems Technology). وعموماً، تتكوَّن الـــ MEMS من محسَّات ومشغِّلات مكامَلة مع دارات رقمية وتناظرية على رقاقة ضمن دارة متكاملة. ويُقصد بالمصطلح MEMS فئة من المنظومات الميكروية المؤلفة من مكوِّنات ميكانيكية التي تفعَّل بالكهرباء الساكنة. وفي المقابل، هناك تقانة المنظومات الميكروية التي هي أكثر شمولية وتتضمن مكوِّنات حرارية ومائعية وكيميائية وحيوية وبصرية.

(*) Michael Gaitan, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.

يبين الشكل 1.15 مثالين للـــ MEMS، أحدهما مُحِس والآخر مشغِّل. والمثال الأول، المبين في الشكل 1.15-أ، هو مقياس تسارع من الشركة Analog Devices. يُستعمل هذا المُحِس لتحسُّس التغيرُّ المفاجئ في التسارع بغية التحكُّم في إطلاق الوسائد الهوائية في السيارات في حالة حدوث اصطدام. وهذا المُحِس ذو بنية ميكانيكية في مركز رقاقة. ويمكن تخيُّل هذه البنية الميكانيكية على شكل مشطين متداخلين معاً، وكلٌ منهما موصول مع نابض. وتحيط بالعنصر الميكانيكي الميكروي دارات لتحسُّس السعة وتشكيل الإشارة، إضافة إلى دارة الخرج. وتتصف هذه الجهاز بوثوقية عالية جداً، وهذا مطلب شديد الأهمية لأنه لا يجوز للوسائد الهوائية أن تنتفخ إلا في أثناء اصطدام.



(أ)



(ب)

الشكل 1.15 مثالان لجهازَيْ MST/MEMS. (أ) مقياس تسارع من الشركة Analog Devices. (ب) ومُحِس وجهاز إسقاط رقمي من الشركة Texas Instruments ومشغِّل.

والمثال الثاني (الشكل 1.15–ب)، هو جهاز الإسقاط الضوئي الرقمي من الشركة Texas Instrument الذي يُستعمل لعرض أفلام الفيديو في المحاضرات، وقد استُعمل في الآونة الأخيرة للعروض التلفزيونية، ويمكن أن يستعمل في دور السينما الرقمية أيضاً. توجد في هذا الجهاز صفيفة كبيرة من المرايا المتحكم فيها بدارات مُتكاملة مباشرة تحت كل واحدة منها. ويساوي مقاس الصفيفة بدلالة استبانة الشاشة 780×1024 بكسلا، أي نحو مليون مرآة بالغة الصِّغر تقريباً. وتُسقِط كل مرآة ميكروية الضوء وتتحكم في سطوع ولون كل بكسل من الصورة. ويُدَّعى أن هذا الجهاز يتصف بمجال ديناميكي لتوليد صور شديدة الوضوح أوسع كثيراً من المجال الديناميكي لشاشات البلورات السائلة (Liquid Crystal Display) LCD.

هناك شيء واحد مشترك في هذين المثالين: فهما منظومتان ميكانيكيتان متكاملتان مع إلكترونيات ميكروية، وهذه سمة مفتاحية في المنظومات التكاملية التي من قبيل الـ MEMS والـ MST: *التكامل*. خلال ما يزيد على الـ 20 سنة الماضية، جرى تطوير وإعلان العديد من المكوِّنات المنفصلة الميكروية التصنيع. وقد ثَبَت حسن أداء تلك الأجهزة التي مكّنت من تحقيق تطبيقات جديدة كلياً لم تكن الأجهزة التي سبقتها ذات "المقاس الماكروي" قادرة على تحقيقها. لقد كان للمنظومات التكاملية التي من قبيل مقياس التسارع وجهاز الإسقاط الرقمي وقعاً كبيراً في التطبيقات التجارية.

هناك بعض المزايا في المنظومات التكاملية من الجدير ذكرها:

- تصنيع على دفعات.
- تكامل مع إلكترونيات في كتلة واحدة.
- تحقيق أجهزة ميكروية المقاس (100 μm-1 μm)
- تحقيق صفيفات كبيرة يمكن أن تعمل معاً أو مستقلة عن بعضها البعض.
- وثوقية عالية.

وبالتطلع إلى مجال التقانة النانوية الجديد، تتزايد أهمية مفهوم المنظومات التكاملية. فكلما أصبحت المحسَّات أصغر (أي أمكن وضع عدد أكبر في نفس الحيز)، تزايد عددها في المنظومة. على سبيل المثال، إذا كان بإمكاننا وضع مليون مرآة صغيرة

نانوية المقاس على رقاقة واحدة حالياً، على غرار ما هو موجود في جهاز الإسقاط الرقمي، أمكنك تخيُّل عدد الأجهزة النانوية التي يمكن وضعها في نفس الحيِّز. ومع ازدياد كثافة الأجهزة، تتسارع زيادة مقدار المعلومات المتدفقة. وبغية تبادل المعلومات بكفاءة بين منظومة حاسوبية مركزية ما والعدد الكبير من المحسَّات التي يمكن تضمينها في منظومة من الأجهزة النانوية، نحتاج إلى هرم من مستويات التحكم في مقادير ومعدلات تدفق المعلومات. ولعل المنظومات التكاملية هي المكون المفتاحي لتطبيقات التقانة النانوية.

ليس المقصود بفكرة الهرمية معالجة الإشارة والحوسبة فقط، بل هي تتضمن أيضاً استعمال العناصر الميكانيكية الميكروية التي تربط بين العالم الماكروي (عالمك وعالمي) مع العالم النانوي ممكِّنة إيانا من التوغُّل في الصِغر والوصول إلى سيرورات المقياس النانوي. والمثال الجيد على ذلك مجهر القوة الذرية (Atomic Force Microscope)-AFM. فالرأس الدقيق في هذا المجهر، الذي يسمح بتحسُّس التأثيرات المتبادلة فيما بين القوى في المقياس الذري، هو جهاز قياس نانوي، وهو محمول على بنية ميكروية ذات عارضة ناتئة تُستعمل لترسيبه فوق السطح لقياس القوة في المستوى الذري. والبنى النانوية المقاس التي من قبيل الـ MEMS والـ MST يمكن أن تكون تقانات التمكين من جسر الفجوة بين عالم الماكرويات والعالم النانوي. وفي المقاطع التالية، سوف نستعرض تقانات صنع الـ MEMS والـ MST، وسوف نناقش طرائق مكاملَة الدارات، وننهي هذه المناقشة بتطبيقاتها التجارية البازغة.

2.15 مراجعة تقانات تصنيع الـ MEMS والـ MST

Review of MEMS and MST Fabrication Technologies

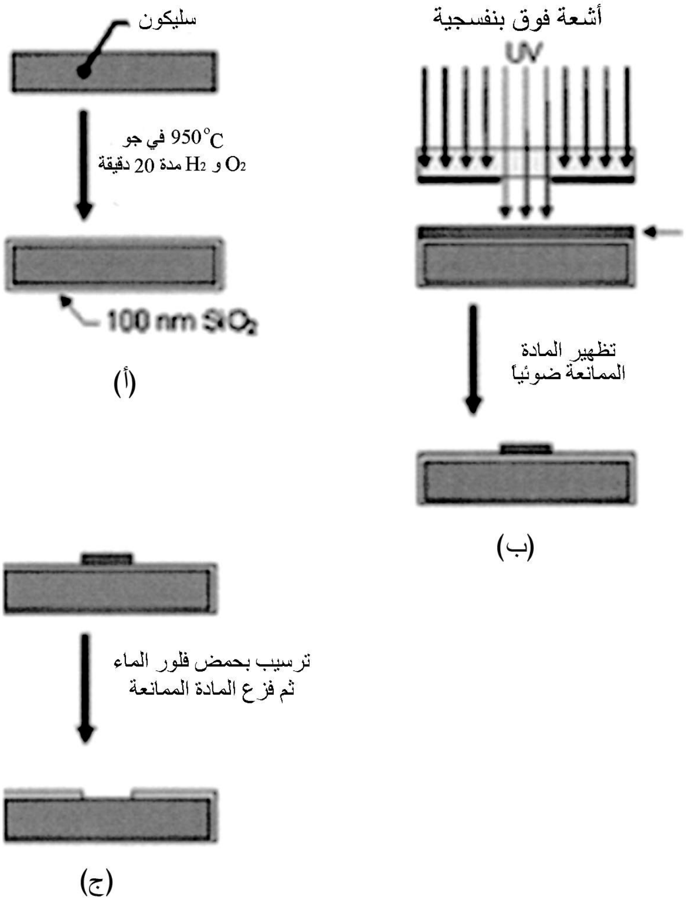
هناك صلة وثيقة بين الـ MEMS والـ MST من ناحية، وتقانة إلكترونيات أنصاف الموصلات من الناحية الثانية، تمكِّن من مكاملَة الدارات في كتلة واحدة لمعالجة المعلومات على نفس الرقاقة، وتمثِّل أيضاً أساس طريقة التصنيع المستعملة في تصغير المحسَّات والمشغلاّت التي توجد في الـ MEMS والـ MST. تسمى سيرورات تصنيع إلكترونيات أنصاف الموصلات عادة بالتصنيع الميكروي. وإضافة إلى التصنيع

الميكروي، تُستعمل في صناعة الـ MEMS والـ MST أيضاً سيرورات أخرى تسمى التشغيل الميكروي. ويتضمن هذا المقطع ملخصاً لأكثر العمليات شيوعاً في التشغيل الميكروي للسليكون: التشغيل الميكروي الجِسْمي والتشغيل الميكروي السطحي[1].

تقوم صناعة الدارات المتكاملة وطرائق التشغيل الميكروي على ثلاث سيرورات أساسية: الترسيب Deposition والطباعة الضوئية (Photolithography) والتمميش (Etching). ويُقصد بالترسيب سيرورة ترسيب غشاء رقيق على سطح ما. أما الطباعة الضوئية فهي سيرورة تصوير أشكال الدارات على غشاء حساس للضوء (مادة ممانعة ضوئية) باستعمال قناع ضوئي مثقب وفقاً لتلك الأشكال التي يسقط من خلالها الضوء على ذلك الغشاء. وأخير، يُقصد بالتمميش العمليات الكيميائية التي تزيل الغشاء الرقيق بعد التصوير.

من أكثر مواد الأغشية استعمالاً في الترسيب ثاني أكسيد السليكون (SiO_2) ونتريد السليكون (Si_3N_4) والسليكون المتعدد ومعادن مختلفة من قبيل الألمنيوم (Al) والنيكل (Ni) والذهب (Au) والكروم (Cr). أما تقنيات الترسيب الشائعة في التصنيع الميكروي فهي الأكسدة الحرارية وترسيب الأبخرة كيميائياً CVD والتبخير والترذيذ (الرشرشة) والطلي الكهربائي.

لإيضاح أفكار الترسيب والطباعة الضوئية والتمميش سوف نمر عبر سيرورة لترسيب وتشكيل غشاء من ثاني أكسيد السليكون. يبين الشكل 2.15-أ مثالاً لترسيب (يوصف أيضاً بأنه تنمية) غشاء من ثاني أكسيد السليكون (SiO_2) على سليكون (Si). يستعمل كثير من الباحثين في الـ MEMS والـ MST رقاقة ذات قطر يساوي 75 mm (3 inch) ركيزة، في حين أن مصنِّعي أنصاف الموصلات يفضلون عادة استعمال رقاقات بقطر أكبر يساوي 200 mm (8 inch). توضع الركيزة في فرن وتُرفع درجة حرارتها إلى درجة عالية ضمن تيار من الأكسجين (O_2) لتحقيق أكسدة جافة أو من خليط من الهيدروجين والأكسجين (H_2 و O_2) لتحقيق أكسدة مبلولة. فينمو غشاء الأكسيد بمعدل يعتمد على درجة حرارة الفرن. وتستغرق الأكسدة الحرارية المبلولة عادة 20 دقيقة عند 950^oC، وينتج منها غشاء من الأكسيد سماكته[2] 100 nm.

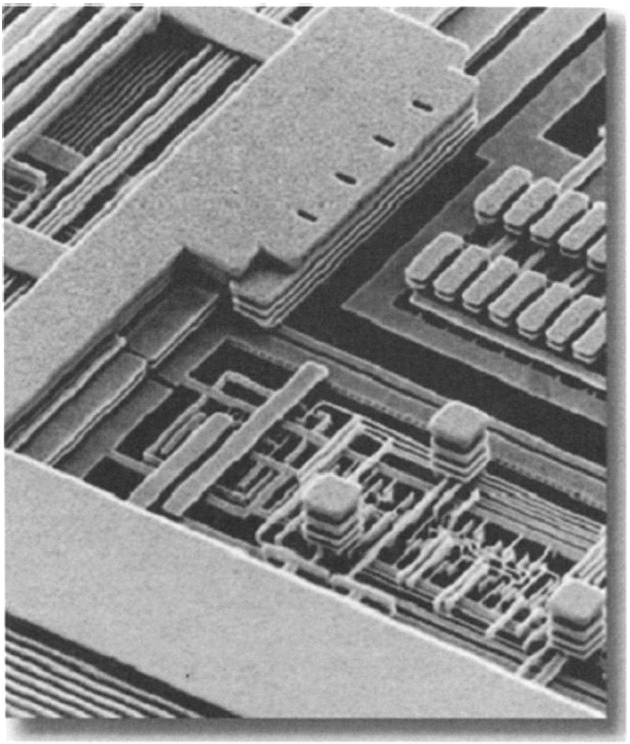


الشكل 2.15 مثال على الترسيب (أ) والطباعة الضوئية (ب) والتنميش (ج).

الخطوة التالية في تكوين الأشكال في غشاء الـــ SiO_2 هي الطباعة الضوئية. هنا، يُطلى سطح ركيزة تدويمياً بمادة ممانعة ضوئياً لتكوين غشاء عليها سماكته تبلغ نحو 1 μm، ويحصل التدويم بمعدل عدة آلاف الدورات في الدقيقة (الشكل 2.15–أ). ويبيِّن الشكل 2.15– ب مثالاً على طباعة ضوئية تحصل بإسقاط أشعة فوق بنفسجية، من خلال قناع ذي فتحات تمثِّل الأشكال التي يجري تكوينها، على المادة الممانعة ضوئياً. وبعد نقل الأشكال المرغوب فيها إلى المادة الممانعة ضوئياً، باستعمال مُحاذٍ لإسقاط الأشعة فوق البنفسجية عبر القناع، يجري تظهير المادة الممانعة في محلول مظهر.

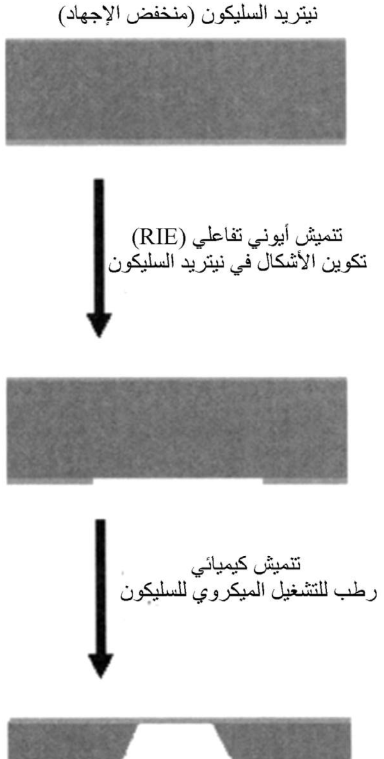
وحالما تُطبع الأشكال على المادة الممانعة ضوئياً، يُنمش غشاء ثاني أكسيد السليكون الذي تحتها باستعمال حمض فلور الماء (HF) وفق المبيَّن في الشكل 2.15–ج. تمنع المادة الممانعة ضوئياً بعد التظهير الـــ HF من تنميش الـــ SiO_2 الموجود تحت

أجزاء تلك المادة التي لم تصلها الأشعة فوق البنفسجية، في حين أن الـ SiO_2 الذي أُزيلت عنه المادة الممانعة بالتظهير سوف يزال. والخطوة الأخيرة هي إزالة ما تبقى من المادة الممانعة بإذابتها في مذيب من قبيل الأسيتون. يمكن تكرار إجراءات الترسيب والطباعة الضوئية والتنميش معاً باستعمال مواد مختلفة لإنتاج طبقات كثيرة من الأغشية ذات الأشكال المحفورة فيها. وتُستعمل هذه الأنواع من الإجراءات لتكوين شبكة معقدة من الوصلات الكهربائية الداخلية في الدارات المتكاملة الحديثة. ووفقاً للمبيَّن في الشكل 3.15، تُستعمل في تقانة الدارة المتكاملة الحديثة طرائق الطباعة الضوئية لإنشاء شبكة من الخطوط المعدنية التي تصل فيما بين الترانزستورات داخل الدارة المتكاملة. قد لا تكون سيرورات صنع الـ MEMS والـ MST الأساسية معقدة كسيرورة كاملة لصنع الـ CMOS، لكن تحقيق أغراض المنظومات التكاملية يقتضي أن تكون تلك السيرورات متوافقة معها.



الشكل 3.15 مثال على التوصيلات الداخلية في دارة متكاملة جرى تكوينها بالترسيب والطباعة الضوئية والتنميش (اقتُبس الشكل بعد موافقة الشركة IBM من:
(<http://www.chips.ibm.com/news/sa27.html>)

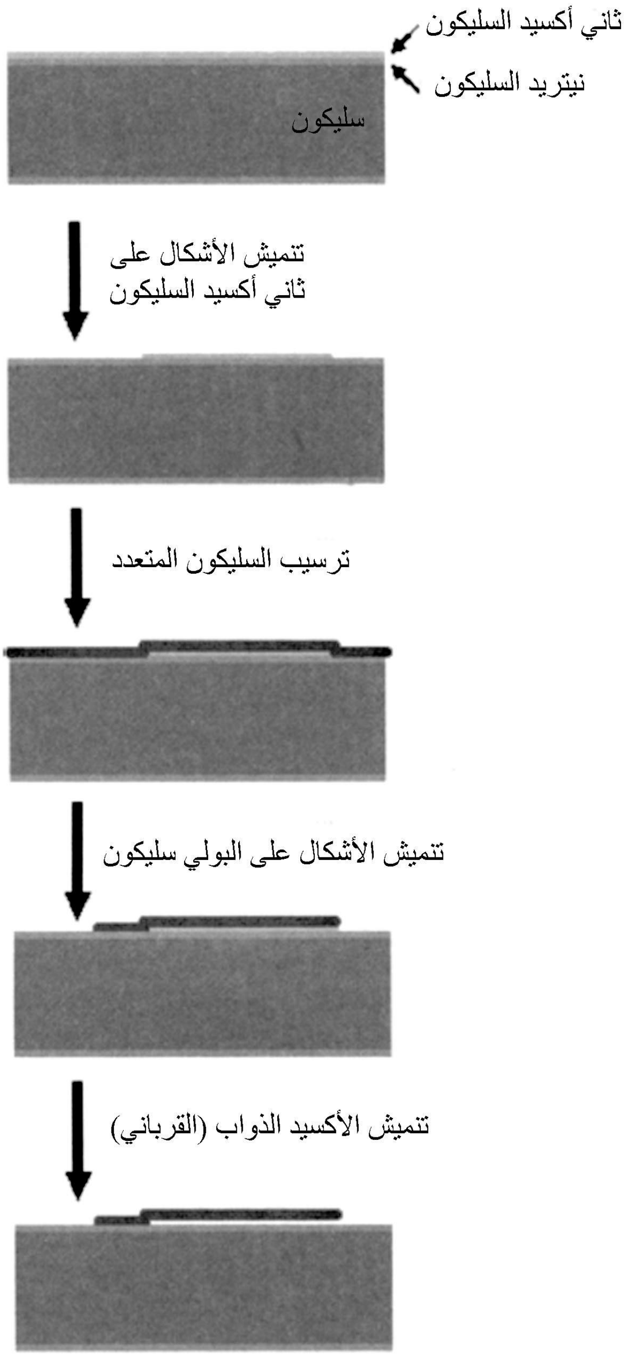
يمكن اعتبار سيرورات التشغيل الميكروي لأجهزة الـــ MEMS والـــ MST مجموعة عمليات تنميش متخصِّصة. وهناك نوعان شائعان من تلك السيرورات يُستعملان حالياً في التطبيقات التجارية: التشغيل الميكروي الجِسْمي والتشغيل الميكروي السطحي. والتشغيل الميكروي الجِسْمي هو عملية تنميش جسم مادة السليكون كيميائياً. ويبين الشكل 4.15 مثالاً على التشغيل الميكروي الجِسْمي لإنتاج غشاء رقيق. في هذا المثال، استُعمل نتريد السليكون عوضاً عن ثاني أكسيد السليكون المذكور آنفاً بسبب خاصيته الميكانيكية المرغوب في توفرها في الغشاء الرقيق: إجهادات متبقية منخفضة. يمكن ترسيب نتريد السليكون ذي الإجهاد المنخفض بسيرورة تسمى ترسيب الأبخرة كيميائياً عند ضغط منخفض LPCVD بالتحكُّم في درجة حرارة الترسيب وفي نسبة المتفاعلَيْن، سيلان ثنائي الكلور (Dichlorosilane $SiCl_2H_2$) والأمونيا (NH_4). ويُجرى ذلك عادة عند 850^oC مع نسبة حجمية للسيلان الثنائي الكلور إلى الأمونيا تساوي 1:5.



الشكل 4.15 مثال على سيرورة تشغيل ميكروي الجِسْمي لمحس ضغط.

وبعد ترسيب غشاء نتريد السليكون، تُطبع فتحة على الجانب الخلفي من الرقاقة بطريقة طباعة ضوئية مشابهة لتلك التي رأيناها في حالة غشاء الـــ SiO_2 في المثال السابق. أولا تُطلى مادة ممانعة ضوئياً تدويمياً فوق السطح ثم تُسقط الأشكال عليها. وتُستعمَل في تتميش غشاء النتريد بلازما الفريون (CF_4)، بدلاً من حمض فلور الماء، لتكوين فتحة تكشف سطح السليكون. وبعد إسقاط الشكل على غشاء نتريد السليكون، يُنمش السليكون عبر تلك الفتحة. تتطلب عملية التشغيل الميكروي الجِسْمي استعمال منمش مبلول لامتناح من قبيل هدروكسيد البوتاسيوم (KOH)[3] أو هدروكسيد أمونيوم الميثيل الثلاثي (TMAH)[4]. ويُنمش السليكون كلياً عبر الرقاقة حتى الجانب الأمامي لتشكيل غشاء رقيق من النتريد المنخفض الإجهاد. ويمكن استعمال سيرورة التشغيل الميكروي الجِسْمي هذه لصنع مُحِس ضغط تفاضلي أيضاً.

وتسمى سيرورة التشغيل الميكروي الثانية الشائعة في الاستعمال التجاري التشغيل الميكروي السطحي[5]. فعوضاً عن تتميش كتلة السليكون، يُزال غشاء رقيق مكون من مادة قربانية (ذوابة) من تحت البنية الميكانيكية بغية انتزاعها عن الركيزة. يبيِّن الشكل 5.15 مثالاً على كيفية عمل سيرورة التشغيل الميكروي السطحي. تبدأ هذه السيرورة عادة بترسيب غشاء من نتريد السلكيون لتغطية سطح رقاقة من السليكون. ويتبع ذلك ترسيب زجاج سليكات الفوسفور (Phosphosilicate glass PSG) بواسطة ترسيب الأبخرة كيميائياً عند ضغط منخفض LPCVD على نتريد السليكون، ثم يجري إسقاط الأشكال عليه. وتُختار مادة زجاج سليكات الفوسفور باعتبارها المادة الذوابة التي ستزال بعد ذلك لرفع البنية الميكانيكية عن الركيزة. وتُرسَّب المادة الميكانيكية، وهي السليكون المتعدد، فوق المادة الذوابة باستعمال السيرورة LPCVD، وتتبعها سيرورة تلدين لتخليصها من الإجهاد الميكانيكي[6]. وبعد ترسيب الغشاء، تُنمش الأشكال في السليكون المتعدد باستعمال التنميش الأيوني التفاعلي RIE. وبعد انتهاء التنميش، تعمل المناطق حيث يكون السليكون المتعدد على تماس مباشر مع سطح نتريد السليكون حوامل للبنية الميكانيكية. أخيراً، تُزال مادة زجاج سليكات الفوسفور الذوابة نهائيا بواسطة حمض فلور الماء. في هذا المثال، جرى تكوين عارضة ناتئة ثُبِّتت على الركيزة عند أحد الحوامل وحُرِّرت فوق المنطقة التي أُزيلت عنها المادة الذوابة. يمكن استعمال هذه السيرورة الأساسية لصنع البنى المشطية المستعملة في مقياس التسارع.



الشكل 5.15 مثال على سيرورة تشغيل ميكروي لمقياس تسارع.

3.15 مكاملة التشغيل الميكروي مع التصنيع الإلكتروني الميكروي

Integration of micromachining with microelectronics

قدَّمنا في المقطع السابق وصفاً لنوعي التشغيل الميكروي الأكثر شيوعاً في صنع الـــ MEMS والـــ MST التجارية. وجرى تقديم هاتين الطريقتين، اللتين تسميان بالتشغيل الميكروي الجِسْمي والسطحي، على نحو مبسَّط لإيضاح المفهوم الأساسي لعملهما. أما عملياً، فيمكن لسيرورة صنع جهاز مشغَّلة ميكروياً أن تكون أكثر تعقيداً، وذلك بغية تضمينها توصيلات كهربائية وطبقات إضافية للأمثلة الميكانيكية وتخميل السطوح (منعها من التفاعل) passivation وتحضيرها. وإضافة إلى المعالجة، يُستمثَل التصميم وأماكن تموضُع المكوِّنات بالنمذجة المبنيَّة على خصائص مادة الغشاء الرقيق لتحقيق السلوكين الإلكتروني والميكانيكي المرغوب فيهما.

يتصل الموضوع الذي سوف نتناوله في هذا المقطع بكيفية مكامَلة التشغيل الميكروي مع التصنيع الإلكتروني الميكروي. وبغية تحقيق ذلك، هناك بضعة مسائل يجب تحرِّيها منها:

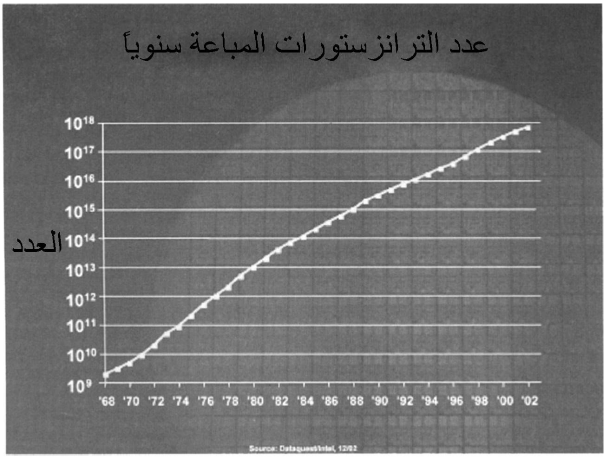
- توافق التشغيل الميكروي مع سيرورات صنع الدارات المتكاملة.
- طرائق التصنيع.
- التكلفة.
- مُدد التنفيذ.
- التعليب.

تنطوي إحدى وجهات النظر المتعلقة بالمنظومات التكاملية على أن سيرورة التشغيل الميكروي يجب أن تكون متوافقة مع سيرورات تصنيع الدارات المتكاملة. إلا أن هناك بديلاً مُغرياً يقوم على صنع الجهاز المشغَّل ميكروياً على رقاقة منفصلة عن الدارة المتكاملة، ثم تعليبهما معاً في علبة واحدة. يمكن تقديم حجج لدعم هذه الفكرة مبنية على تكلفة إيصال المنتَج إلى السوق. والمثال الجيد على ذلك هو مقياس التسارع الذي يتكوَّن من مُحِس ميكروي وحيد موصول مع دارة إلكترونية ميكروية. في هذه الحالة، من العملي

تصنيع محس مقياس تسارع منفصل بالتشغيل الميكروي على رقاقة مخصَّصة لهذا الغرض ثم تعليبها مع دارة متكاملة. باتباع هذه الطريقة، يمكن لتكلفة صنع الجهاز الابتدائي أن تكون أقل كثيراً من تكلفة تطوير جهاز متكامل كلياً لأنه يمكن صنع المكوِّن المنفصل (مقياس التسارع) بسيرورة تشغيل ميكروي بسيطة (نسبياً). ويمكن عندئذ تصميم الدارة المتكاملة وتصنيعها باتباع تقانة الدارات المتكاملة المتخصِّصة (Application specific integrated circuit ASIC). وفي المقابل، يقوم النهج الذي اتبعته الشركة Analogue Devices على تضمين سيرورة الـــ MEMS في سيرورة السيموس BiCMOS التجارية الخاصة بها. لكن تكلفة هذا النهج الابتدائية أعلى كثيراً بسبب تعقيد سيرورة التطوير. أما إذا كانت السوق واسعة بقدر كاف، فإن الإنتاج الكمي سوف يؤدي إلى منتَج أرخص على المدى البعيد. في النهاية، كان جهاز الشركة Analogue Devices المتكامل ضمن كتلة واحدة هو المهيمن على سوق مقاييس التسارع، وكان التكامل هو مفتاح النجاح.

والمثال الثاني الذي سوف نستعرضه هو جهاز الإسقاط الضوئي الرقمي الذي ذُكر في المقطع السابق. هنا، يجب التحكُّم فيما يقارب المليون مرآة ميكروية، كل على حدة، لتكوين الصورة المرغوبة فيها. إن من المستحيل التحكم في عدد هائل من الأجهزة الميكروية من هذا القبيل على رقاقة واحدة من دون المكاملة التامة مع الإلكترونيات. في هذه الحالة، المكاملة التامة هي الطريقة الوحيدة الممكنة.

بالتطلُّع إلى ما هو أبعد من مجرد تحقيق المتطلَّبات الحالية علينا طرح السؤال: هل هناك مستوى أمثلي للمكامَلة؟ تاريخياً، وفيما يخص الإلكترونيات الميكروية، والـــ MEMS والـــ MST على المدى القصير، لم يحصل التوصُّل إلى المستوى الأمثلي من المكامَلة، برغم التوجُّه المستمر نحو تحقيق المزيد منها. لقد تنبَّأ جوردون مور (Gordon Moor)، أحد مؤسسي الشركة إنتل Intel، بهذا التوجُّه في عام[7] 1965. وتنص هذه الفكرة المعروفة بقانون مور على أن هناك تضاعفاً في كثافة الترانزستورات كل سنة. وما زال هذا التوجُّه في المكامَلة قائما حتى الآن[9،8] وفقاً لما هو مبيَّن في الشكل 6.15 الذي يُري منحنياً بيانياً لإجمالي عدد الترانزستورات التي باعتها الشركة إنتل سنوياً من عام 1968 حتى عام 2002.



الشكل 6.15 المنحني البياني لإجمالي عدد الترانزستورات التي باعتها شركة إنتل سنوياً منذ 1968 حتى 2002 (اقتُبِس الشكل بعد موافقة إنتل: <http://www.intel.com/research/silicon/mooreslaw.htm>.

لقد وصلت تقانة دارات السيموس CMOS المتكاملة إلى مرحلة النضج مع اقتراب أبعادها الدقيقة من 10 nm، وسوف تستمر تلك الأبعاد بالتقلُّص. وتتزايد تكلفة تصنيع تلك الدارات المتكاملة مع ازدياد التصغير. وسوف يأتي وقت تحدُّ فيه المفاعيل الكمومية من المزيد من تقليص الترانزستور الذي نعرفه الآن. والتوقعات الحالية[10] هي أن طول بوابة الترانزستور سوف يقترب من 9 nm حوالى عام 2017. لكن التوجُّه في المكاملة الآن هو أيضاً نحو تقانات مختلَطة من قبيل الـ MEMS والـ MST. وتنطوي إحدى وجهات النظر على أن الـ MEMS والـ MST تمثلان الخطوة الأساسية التالية في مكامَلة الدارات المتكاملة.

إذا قبلت بمقولة أن المنظومات التكاملية هي مفتاح تطبيقات الـ MEMS والـ SMT التجارية، والتقانة النانوية فيما بعد، فإن السؤال الهام الذي يطرح نفسه حينئذ هو ما هي أكثر طرائق المكامَلة جدوى من حيث التكلفة. حالياً، هناك ثلاثة سبل مكامَلة أساسية لتقانة الـ MEMS:

- التضمين.
- السيموس ثانياً.
- السيموس أولاً.

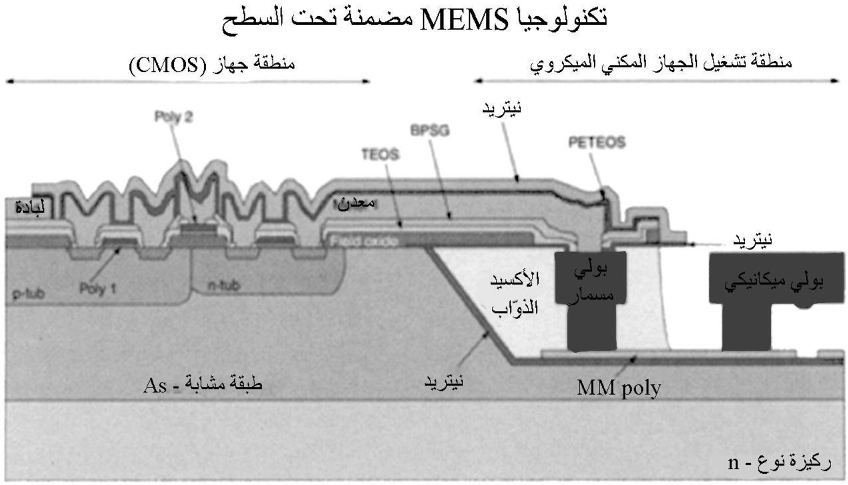
يتمثَّل نهج التضمين بتشبيك خطوات سيرورة التشغيل الميكروي مع خطوات سيرورة تصنيع السيموس. هنا توجد صعوبتان كبيرتان: فمن الناحية التقانية، يجب تطوير السيرورة، ومن الناحية التجارية، يجب إقناع مؤسسة صناعية للقيام بالتصنيع. إن

سيرورة صنع دارات متكاملة حديثة شديدة التعقيد، ويمكن أن تتضمن 14 قناعاً أو أكثر، مع مئات من الخطوات. ومصنع الدارات المتكاملة الذي يقدم سيرورة سيموس تجارية يجب أن يبذل كثيراً من الوقت والجهد والمال لأمثلة سيرورته لإنتاج دارات رقمية وتناظرية. لذا ليس من السهل إقناع المصنع بإدخال تعديلات في سيرورته بغية تضمين تقانة صنع الــ MEMS فيها إلا إذا (1) كان من الممكن تخصيص السيرورة كلياً لصنع منتجات MEMS بكامل طاقتها الإنتاجية، (2) وكان المال متاحاً لتطوير سيرورة الــ MEMS المضمَّنة، (3) وكانت الخطة التجارية لتسويق المنتَجات مُقْنعة للمصنع والمستثمرين. طبعاً، إذا كانت سوق الجهاز كبيرة بقدر كاف، فإن تكلفة القطعة لن تكون مشكلة بسبب الإنتاج الكمي لها.

ووفقاً لما أشرنا إليه آنفاً، يُصنع مقياس التسارع لدى الشركة Analog Devices بالطريقة المضمَّنة في سيرورة الشركة[11] iMEMS. يتمثَّل التطبيق الرئيسي لمقاييس التسارع في تحسُّس حدوث اصطدام للعمل على إطلاق الوسائد الهوائية في السيارات. فقد أدى استعمال الوسائد الهوائية في السيارات إلى تحقيق أمان كبير فيها، وتقتضي القوانين في الولايات المتحدة حالياً تركيبها في كل سيارة تباع فيها. وهناك تقارير تقول بأن الشركة Analog Devices قد باعت القطعة التي رقمها مئة مليون[12] في عام 2002. ومن الواضح أن هذا مثال على تطبيق واسع النطاق يُعتبر استعمال التضمين فيه أفضل الحلول برغم تكلفته الأولية العالية.

أما إذا كان حجم التطبيق محدوداً، أو كانت هناك حاجة إلى نموذج أولي لإثبات الفكرة، فإن تطوير سيرورة تضمين جديدة سوف تكون باهظة التكلفة. لذا فإن البديل هو الإبقاء على سيرورة السيموس من دون المساس بها، وإضافة سيرورة الــ MEMS، إما قبل سيرورة السيموس الكاملة أو بعدها.

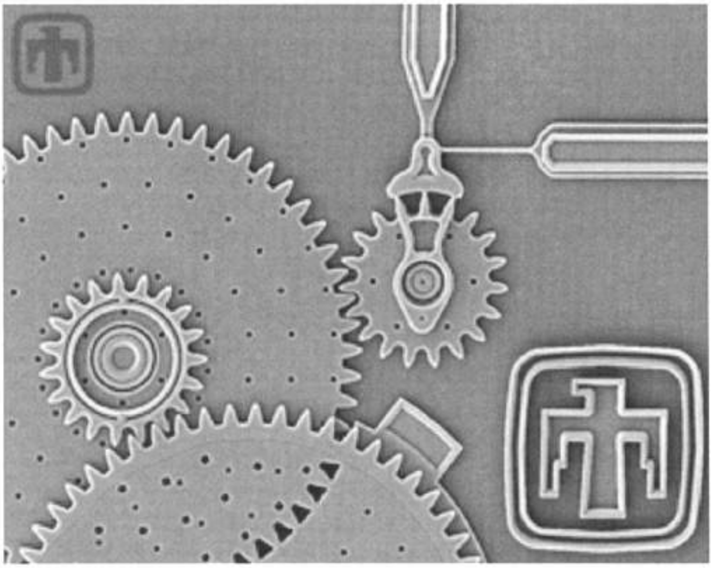
وفي طريقة السيموس ثانياً، تُجرى سيرورة MEMS كاملة وتليها سيرورة سيموس كاملة. لقد طُوِّر هذا النهج واستُعرض لدى مختبرات سانديا الوطنية[13] Sandia National Labs. يُري الشكل 7.15 مقطعاً عرضياً لجهاز يمكن صنعه بهذه الطريقة. تُنمش أولاً جزر على رقاقة سليكون حيث سيُصنع جهاز الــ MEMS. ثم تُجرى سيرورة تشغيل ميكروي سطحي للــ MEMS في تلك الجزر. وبعد اكتمال هذه السيرورة، تُملأ الجزر بأكسيد واق، ثم يجري تنعيم الرقاقة بكاملها كيميائياً وميكانيكياً. وبعدئذ تبدأ سيرورة سيموس كاملة لصنع دارات مجاورة للجزر. والخطوة الأخيرة هي تحرير أجهزة الــ MEMS بإزالة الأكسيد الذوَّاب من الجزر. يبين الشكل 8.15 منظومة مسننات صنعت بسيرورة سانديا SUMMiT.



الشكل 7.15 صورة لجهاز سيموس و MEMS جرى تطويرها لدى مختبرات سانديا القومية[13] (اقتُبست بعد الموافقة من:
<http://www.sandia.gov/mstc/technologies/micromachines/overview.html>.

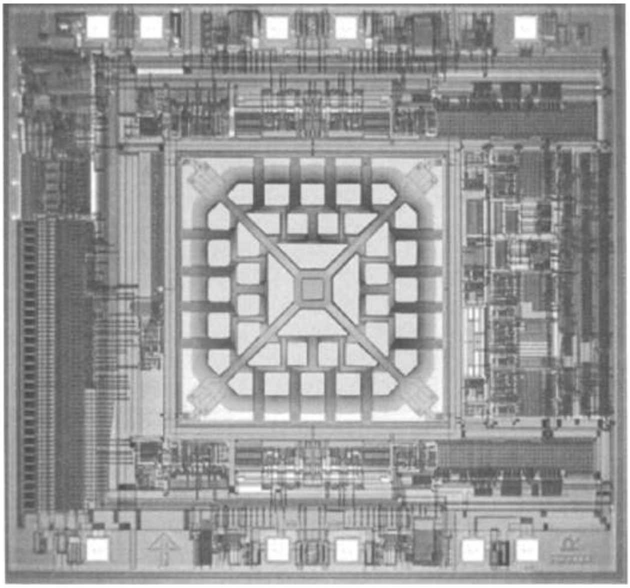
وهناك نهج هام آخر هو نهج السيموس أولاً. توجد بضعة تطبيقات لهذا النهج، لكن أكثر طريقتين استعمالاً في الولايات المتحدة هما طريقة الـ *cif*-MEMS[14] (CMOS Integrated Circuit Foundry MEMs) وطريقة ASIMPS[15،16]. وتسمى هاتان الطريقتان أيضاً بالمعالجة اللاحقة للسيموس. يقوم نهج *cif*-MEMS على تكوين فتحة[17] في غشاء تخميل في الدارة المتكاملة يُكوَّن بتكديس جميع طبقات ثقوب ما بين الطبقات المتأصلة في السيرورة: المنطقة النشطة والركيزة أو التماس المتعدد وطبقة المعدن والزجاج العلوي المثقوب الخاص بوسائد اللحام.

باستعمال هذه التقنية، من الممكن صنع فتحات لا تقل أقطارها الدنيا عن 5 µm دون أي خطوات طباعة ضوئية إضافية. وقد استُعملت هذه الطريقة لصنع بنى قائمة على الحرارة كبكسلات الكمرا الحرارية، ومحسَّات سرعة تدفق الغاز ذات السلك الميكروي الساخن، ومقاييس التسارع القائمة على الحمل الحراري ومحسَّات التدفق ومحسَّات التخلية والمفاعلات الكيميائية الميكروية. واستُعملت هذه الطريقة أيضاً لصنع نماذج لعناصر أمواج ميكروية غير فعالة كالوشائع التحريضية (الحثية) وخطوط النقل المستوية والهوائيات ومرشحات الرنين غير الفعالة ومحسَّات القدرة. وأحد الأجهزة التجارية الذي لاقى اهتماماً متزايداً أخيراً هو مقياس تسارع الحمل الحراري المبيَّن في الشكل 9.15.



الشكل 8.15 صورة لوحدة مسننات متعددة لتخفيض السرعة مصنعة بسيرورة ساندیا SUMMiT™ (اقتُبست الصورة بعد موافقة مختبرات ساندیا الوطنیة من:

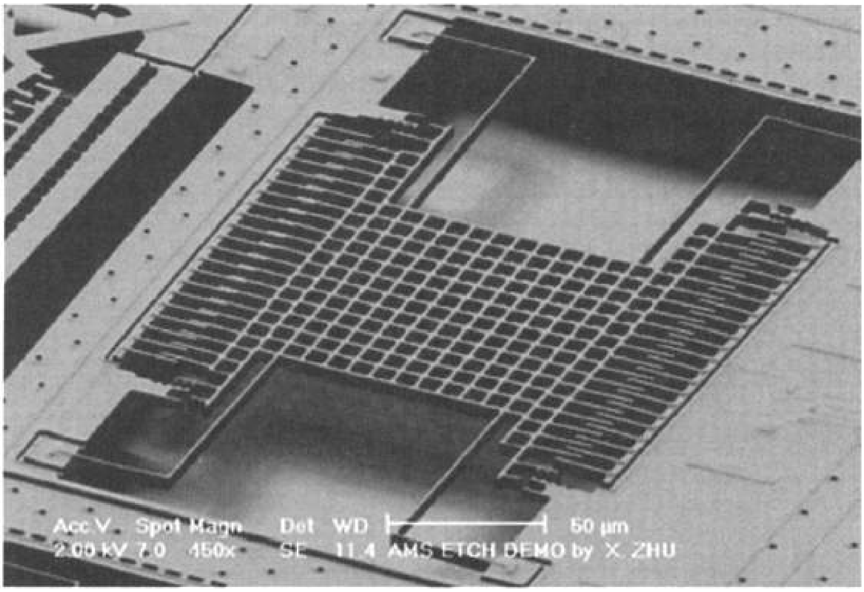
(<http://mems.sandia.gov/scripts/images.asp>)



الشكل 9.15 صورة لمقياس تسارع الحمل الحراري المزدوج المحور من الشركة MEMSIC (اقتُبست الصورة بعد موافقة الشركة INC. MEMSIC من:

(<http://www.memsic.com/memsic>)

إحدى مثالب السيرورة *cif*-MEMS هي محدودية المقاس الأصغري للفتحة في زجاج التخميل. وهذه مشكلة كبيرة في تصنيع المكوِّنات الميكانيكية التي تُفعَّل بالكهرباء الساكنة لأن الفجوات بين الإلكترودين يجب أن تكون في مجال المقاسات التي تقل عن الميكرون بغية الوصول إلى جهد مقبول لتشغيل الجهاز. وقد جرى تطوير حل لهذه المشكلة بسيرورة ASIMPS في جامعة كارنيجي ميلون (Carnegie Mellon University). في هذه السيرورة، استُعمل المستوى المعدني العلوي (الألمنيوم) قناعاً للتنميش الأيوني التفاعلي RIE لطبقات أكسيد التخميل التي تحته. في هذه الحالة، يتحدَّد المقاس الأصغري للفتحة بواسطة طبقة المستوى المعدني العلوي ويمكن تشكيله باستبانة تقل عن المكرون. وبعد اكتمال خطوة التنميش الأيوني التفاعلي، تُجرى عملية تنميش متناح باستعمال XeF_2 لقطع الجزء السفلي من البنية. يبين الشكل 10.15 مثالاً لمِرنان يُفعَّل بالكهرباء الساكنة صُنِع بسيرورة الـــ ASIMPS.



الشكل 10.15 صورة مجهر المسح الإلكتروني لمرنان يُفعَّل بالكهرباء الساكنة صُنع بالسيرورة ASIMPS (اقتُبست بعد موافقة G. Fedder)

4.15 استشراف المستقبل Outlook

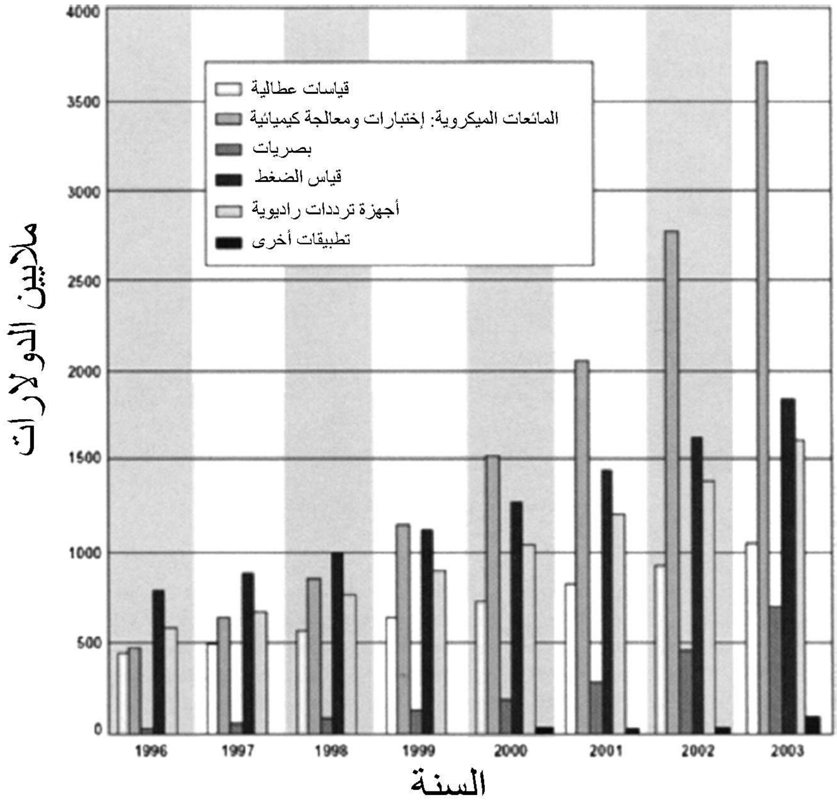
لقد أُجري العديد من دراسات السوق للـــ MEMS والـــ SMT خلال السنوات الماضية، وتنبَّأت تلك الدراسات بنمو اقتصادي سريع لهذه التقانة. فقد تنبَّأت دراسة حديثة

للسوق تقوم على الإدارة الإحصائية للسيرورة Statistical Process Control SPC بمعدل نمو وسطي سنوي يساوي 20–30%. وحدَّدت الدراسة المجالات التالية لنمو هذه الصناعة: القياسات العطالية (Inertial)، المائعيات الميكروية، البصريات، قياسات الضغط، أجهزة ترددات راديوية. ويبيِّن الشكل 11.15 رسماً بيانياً تضمنته الدراسة للسنوات من 1996 حتى 2003.

وتضمنت دراسة أخرى أجرتها مجموعة NEXUS الأوروبية[20] تقارير عن تسويق عالمي لأجهزة MEMS بلغ 14 مليار دولار في 1996، ونما حتى 38 مليار دولار في عام 2002، مع إمكان نموه حتى 68 مليار دولار في عام 2005. وحدَّدت الدراسة المنتجات الجديدة التالية التي تحتوي على MEMS وMST والتي سوف تنمو أسواقها سريعاً:

- رؤوس القراءة والكتابة المغنطيسية.
- رؤوس نفث الحبر في الطابعات.
- منظِّمات نبض القلب.
- أجهزة تشخيص طبي وحيوي.
- مساعدات السمع.
- محسات الضغط.
- محسات التسارع.
- جيروسكوبات.
- محسَّات الأشعة تحت حمراء، مزدوجات حرارية، مقاييس الطاقة الإشعاعية الحرارية.
- محسَّات التدفق.
- شاشات ميكروية.
- منظومات توزيع الدواء في الدم.
- منظومات ميكروية للتحليل الكيميائي.
- فأرة حاسوب ضوئية.

- مقاييس الميل.
- مقاييس الطيف الدقيقة.
- MEMS البصريات.
- MEMS الترددات الراديوية.
- قوارئ البصمة.
- المحركات الميكروية.
- الماسحات الضوئية الميكروية.
- الورق الإلكتروني.



الشكل 11.15 مجالات نمو تقانة الـــ MEMS والـــ MST (من المرجع 19 بعد الموافقة).

برغم عدم الإجماع على ما سوف يكون عليه معدل النمو، فإن هناك اتفاقاً في جميع دراسات السوق، على أنه سوف يكون هناك نمو.

إن المحسَّات هي التطبيقات الرئيسية للـ MEMS والـ MST، وقد يكون ذلك ناجماً عن حقيقة أن الأجهزة الميكانيكية " الصغيرة " ليست ملائمة منفردة للتعاطي مع الظواهر ذات المقاس الماكروي أو تشغيلها. أما أكبر الأسواق المحتملة للمشغِّلات فقد تكون في التطبيقات البصرية، لأن توجيه الضوء لا يتطلب كثيراً من القوة.

وقد يتغيَّر ذلك مع انتقالنا إلى التطبيقات التجارية للتقانة النانوية. فالـ MEMS والـ MST ملائمة جداً لتفعيل أو وضع عناصر على سطح لكي تتوسط عملية سبر نانوي مشابهة لتلك التي تُجرى في مجهر القوة الذرية. وباستثناء الطرائق الضوئية، فإن الـ MEMS والـ MST هما السبيل الوحيد الذي يمكن أن يربط بين المنظومات الماكروية والمنظومات النانوية.

مسائل Questions

1. ما مستويات القناع الأربعة اللازمة لسيرورة سيموس عادية لتكوين كدسة طبقات ثقوب توصيل مخمَّلة تُفتح في السيرورة *cif*-MEMS؟

2. ما هو قانون مور للتكامل؟

3. ما نوع مادة القناع والتنميش الكيميائي المستعملين في سيرورة الـ MEMS المتوافقة مع السيموس لتنميش السليكون؟

4. ما هما العمليتان الشائعتان في التشغيل الميكروي المستعمل في التصنيع التجاري للـ MEMS؟

المراجع References

1. For a more detailed reviewal microfabrication see for example: *Fundamentals of Microfabrication*: *The Science of Miniaturization*, 2nd ed. Marc J. Madou. London: CRC Press, 2002. ISBN: 0849308267.

2. For a more detailed review on deposition methods see for example: Andrew S. Grove, *Physics and Technology of Semiconductor Devices*. London: John Wiley and Sons, 1967. ISBN: 0471329983, 1967.

3. H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, and H. Baumgartel, *Journal of the Electrochemical Society* vol. 137 (1990), p. 3612.

4. O. Tabata, R. Asahi, H. Funabashi, K. Shirnaoka, S. Sugiyama, *Sensors and Actuators A*: vol. 34, no. 1 (July 1992), pp. 51-57.

5. R. Howe, *Journal of Vacuum Science and Technology B*: vol. 6, no. 6 (November 1988), pp. 1809-1813.

6. H. Guckel, J. J. Sniegowski, T. R. Christenson, S. Mohney, and T. F. Kelly, "Fabrication of Micromechanical Devices from Polysilicon Films with Smooth Surfaces," Sensors Actuators: vol. 20, nos. 1-2 (November 1989), pp. 117-122.

7. G. E. Moore, "Cramming More Components onto Integrated Circuits," *Electronics*: vol. 38 (April 1965), pp. 114-117.

8. G. E. Moore, "Progress in Digital Integrated Electronics," Digest of the 1975 International Electron Devices Meeting, IEEE, New York, 1975, pp. 11-13.

9. G. Moore, "No Exponential is Forever ... But Forever can be Delayed," ISSCC 2003, February 9-13 2003, San Francisco, CA.

10. International Roadmap for Semiconductors 2001 Edition, Semiconductor Industry Association. <http://public.itrs.net/>.

11. "Using iMEMS Accelerometers in Instrumentation Applications," Analog Devices tech. note.

12. Small Times, 13 November 2002.

13. J. Smith, S. Montague, J. Sniegowski, J. Murray, and P. McWhorter, "Embedded micromechanical devices for the monolithic integration of MEMS with COS," *Proc. IEDM' 95*, pp. 609-612, 1995.

14. J. C. Marshall, M. Parsmeswaran, M. E, Zaghloul, and M. Gaitan, "High-Level CAD Melds Micromachined Devices with Foundries," *IEEE Circuits and Devices*: vol. 8, no. 6 (November 1992), pp. 10-17.

15. G. K. Fedder, S. Santhanam, M. L. Reed, S. C. Eagle, D. F. Guillou, M. Lu, L. Carley, “Laminated higha-+spect-ratio microstructures in a conventional CMOS process,” *Sensors and Actuators A*: vol. 57, no. 2 (Novembet 1996), pp. 103-110.

16. <http://www.ece.cmu.edu/~mems/projects/asimps/index.shtml>.

17. M. Parameswaran, H. P. Baltes, L. Ristic, A. C. Dhadad, and A. M. Robinson, “A New Approach for the Fabrication of Micromechanical Structures," *Sensors and Actuators*, vol. 19 (1989), 289-307.

18. C. Mead and L. Conway, "The Caltech Intermediate Form for LSI Layout Description,” in *Introduction to VLSI Systems* (Amsterdam: Addison-Wesley, 1980), pp. 115-127.

19. MEMS 1999 Emerging Applications and Markets, © 1999 System Planning Corporation.

20. NEXUS Market Study, © 2000 Network of Excellence in Multifunctional Microsystems (NEXUS).

الفصل السادس عشر

الأنظمة الكهروميكانيكية النانوية

Nanoelectromechanical Systems

ستيفان إيفوي(*)

قسم هندسة الكهرباء والأنظمة، جامعة بنسلفانيا، فيلادلفيا

مارتين ديوملنغ(**)

جامعة هامبورغ ــ هاربورغ التقانية– ألمانيا.

طوشار جاروهار(***)

قسم هندسة الكهرباء والأنظمة، جامعة بنسلفانيا، فيلادلفيا

1.16 من الــ MEMS ومن الــ NEMS

NEMS Of MEMS and

لقد فتح تكامل البنى الميكروميكانيكية، والمواد المتعددة الوظائف والدارات الميكروإلكترونية\بصرية - إلكترونية داخل أنظمة ميكروية ذات رقاقة وحيدة[1] أفقاً جديدة لتطبيقات تكنولوجية قائمة على السليكون. تكامل هذه الأنظمة الميكروية الجديدة بصفتها وحدةً متراصةً إلكترونيات قائمة على الترانزستور مع مفعّلات أو مشغلات ميكانيكية (Mechanical Actuators)، ومضخات ميكروية، وصمامات، ومحسات فيزيائية وكيميائية وحيوية، موفّرة إمكانيات لميزات هائلة بالنسبة إلى المقاس، واستهلاك الطاقة، وتكلفة

(*) Stephane Evoy, Department of Electrical and Systems Engineering, University of Pennsylvania, Philadelphia, PA.
(**) Martin Duemling, Technische Universitat Hamburg-Harburg, Germany.
(***) Tushar Haruhar, Department of Electrical and Systems Engineering, University of Pennsylvania, Philadelphia, PA.

منخفضة متلازمة مع المعالجة على دفعات. سمح تكامل كهذا بتطوير أنظمة رقاقة وحيدة تتضمن تحصيل المعلومات والمعالجة والاتصال. على سبيل المثال، اعتبر طائرة مع شبكة موزعة من مُحسات مضمّنة، التي تراقب بشكل مستمر الارتجاجات والإجهادات في مكوّنات حرجة، وتؤمن سيلاً من المعلومات عن شروط العمل لقلب معالجة مركزية، أو تخيّل جسراً جرى تضمينه خلال البناء بالعديد من المحسات التي يمكن أن تنذر المهندسين بتطور أمكنة ضعيفة بإمكانها أن تجعل الجسر غير آمن خلال هزة أرضية أو كارثة أخرى. يمكن بشكل مشابه أن يؤمّن الانتشار الضخم لشبكات من محسات عالية الحساسية الكيميائية أو الحيوية إنذاراً مبكراً لحوادث أو هجمات.

لقد أصبحت أيضاً الأنظمة الميكروية التكاملية مترسّخة بشكل وثيق في مستقبل الاتصالات البصرية، من خلال تقديمها ميزة قابلية إعادة تشكيل (Reconfigurable) الديناميكية للشبكات البصرية كلياً والتي لا يمكن تحقيقها بأي تقانات أخرى.[2] لقد جرى أيضاً وبشكل قوي العمل على النظم الميكروية التكاملية لتطبيقات لاسلكية لرقاقة وحيدة.[3،4،5،6] وبالفعل فإنّ الطلب المتزايد على التكنولوجيات اللاسلكية العالية الفعالية والرخيصة التكاليف سوف يستفيد كثيراً من تكامل كهذا. أدت احتياجات كهذه إلى ازدياد كبير في تطوير مقاربات للدارات المتكاملة في مجالات الـــ RF\الأمواج الميكروية.

يسمح الآن التشغيل النانوي (Nanomachining) بشكل روتيني بصناعة أجسام ميكانيكية مع أبعاد جانبية أقل بحدود 50 nm. ونتيجة لحجومها الصغيرة ونسبة المساحة إلى الحجم العالية، يمكن لهذه الأنظمة الكهروميكانيكية النانوية (Nanoelectromechanical system-NEMS) أن تسمح بالوصول إلى منصّة تحسس تكنولوجية موفّرةً حساسيات محسّنة تجاه قوى خارجية أو كتلة مضافة. إضافة إلى ذلك يوفر أيضاً التشغيل الميكروي الولوج إلى ترددات رنينية ميكانيكية وصلت الآن إلى مجال الـــ GHz المنخفض، وهومجال اهتمام في أنظمة معالجة الإشارة RF على رقاقة وحيدة. في النهاية، تسمح أيضاً الـــ NEMS بالولوج إلى تحجيمات في الطول يمكن عندها وبشكل فريد ملاحظة ظواهر أساسية. في حالة درجات الحرارة في مجال الملّيكلفن (Millikelvin)، يمكن للطاقة الحرارية للـــ NEMS في مجال الـــ GHz أن تكون أصغر من الضجيج الكمومي الجوهري (Intrinsic quantum noise). محولات الطاقة (Transducers) التي تقيس مربع الموقع هي فقط أبعد بمئة مرة عن الحساسية التي نحتاجها فعلياً لقياس الإزاحة في المجال الكمومي.[7،8]

يقدم هذا الفصل عرضاً عاماً لعلوم وتكنولوجيا الأنظمة الكهروميكانيكية النانوية (NEMS). سوف نغطي في البداية تكنولوجيات الصناعة والتحسس، مع التركيز النوعي على تطوير أجهزة الرنين التي وصلت إلى مجال الــ RF. بعدئذ سوف نزوِّد حزمة نظريات مطبقة على أجهزة كهذه، كذلك نعرض لظواهر محثة بالضجيج في الــ NEMS. سوف يوفر بعدئذ الفصل عرضاً لقضايا التحويل والتكامل في الــ NEMS، وخاصة التركيز على السطوح الفاصلة بين الأجهزة الميكانيكية النانوية والأجهزة الإلكترونية القائمة على الكموم. سوف يُختم الفصل باستشراف التحجيم الجزيئي والمقاربات القاع – أعلى لتصميم وتكامل الــ NEMS.

2.16 التشغيل السطحي وتوصيف الــ NEMS

Surface machining and characterization of NEMS

لقد أشيرإلى صناعة البنى الكهرونانوية والميكانيكية النانوية في البدء من قبل أرني Arney وماكدونالد McDonald[9] اللذين طوّرا عملية تصنيع متعددة المستويات متطلبةً التأكسد الجانبي لبنى سليكونية منمطة بواسطة حزمة إلكترونات. في البداية جرى استهداف موصلات سليكون ذات مقاس نانومتري ومعزولة كهربائياً، مدَّدت المجموعة نفسها عملياتها نحو تصنيع مشغلات ميكانيكية دون ميكروية مع رؤوس مجس نفقي ماسح متكاملة.[10] ثم نقل كليلاند Cleland وروكس Roukes نسخة مبسطة عن هذه العملية التي لا تتطلب الترسيب البخاري الكيميائي لطبقات حاجبة وسطية. تستخدم هذه العملية أيضاً تنميشاً جافاً كآخر خطوة معالجة، مما يؤدي إلى تخفيف كبير للتوتر السطحي (Surface Tension) ومشاكل الاحتكاك السكوني (Stiction) المتأصلة مع المعالجة الرطبة. نُقِل عن هذه المجموعة[11] تصنيع مرنانات ميكانيكية (Mechanical resonators) ذات عرض 150 nm وتردد رنيني أساسي 70.72 MHz. أكمل كار Carr وزملاؤه المجموعة مع تبسيطات إضافية لعملية التشغيل النانوي التي رفعت من التواجد المسبق للأكسيد القرباني المتاح تجارياً على شكل رقائق من سليكون فوق عازل (Silicon-on-insulator-SOI).[12،13] في هذه العملية، جرى أولاً تنميط قناع معدني فوق SOI باستخدام ليثوغرافيا حزمة الإلكترونات، والتبخير المعدني، والإزالة. ثم نُقِل النمط عبر طبقة السليكون باستخدام عملية تنميش بلازمية التي تتوقف عند الأكسيد المغمور، وهكذا تتحدد جوانب البنية المتحررة. يجري تحرير الجهاز الميكانيكي بعدئذ بواسطة التنميش التحتي (Underetching) للأكسيد بالتغطيس في HF. سمحت هذه العملية المبسطة بصنع بنى من

50 nm، مع ترددات رنينية وصلت إلى 380 MHz (الشكل 1.16).[14] فيما بعد جرى تطبيق هذه المقاربة "الطبقة الوحيدة القربانية المغمورة" (Single Buried sacrificial layer) على مدى واسع من المواد منها GaAs[15]،Si_3N_4[16]، SiO_2[17]، ألماس متعدد البلورات[18]، وSiC[19]، مع رنينيات في مجال GHz كما ذُكر حديثاً في الأخير.[20]

جرى بصورة رئيسية استخدام تقانتي تحسس لتحليل أجهزة رنين الـ MEMS (الشكل 2.16.أ). في مقاربة القياس بالتداخل الضوئي (Interferometric)،[12] جرى تسليط حزمة ليزرية على البنى. حثت مفاعيل التداخل الضوئي بين مستوي الـ NEMS ومستوي السطح توليفاً (Modulation) للإشارة المنعكسة حساساً للإزاحة والتي تُلتَقط باستخدام كاشف ضوئي (Photodetector) مُقرن AC. في هذه الحالة، تُستحث الحركة الفعلية إما سعوياً عبر تطبيق إشارة AC بين الـ NEMS والركيزة، أو عطالياً (Inertially) بوضع الرقاقة فوق كومة كهروضغطية في حالة رنين. تقدم هذه التقانة حساسيات وصلت إلى مدى دون النانومتري، أي إلى مدى 100s MHz. في المقاربة المغنطيسية الحركية (Magnetomotive)،[11] جرى تغطيس المرنانات النانوميكانيكية في مجال مغنطيسي شديد ناتج من مغنطيس فائق الموصلية. جرى إذاً تغذية الجهاز بإشارة AC، مكونة قوة محرّكة مغنطيسية تشغل الحركة الرنينية (الشكل 2.16.ب). حصل تحسس الحركة إما بمراقبة الإشارة الكهربائية المنعكسة، أو عبر التأثير العكسي بقياس أي قوة محركة كهربائية (Electromotive force) متولِّدة نتيجة الحركة بين طرفي مسار موصل آخر يجري عبر الجهاز.

3.16 ديناميك الـ NEMS — Dynamics of NEMS

1.3.16 نموذج أولر ــ برنولي للعارضات والنواتئ
Euler-Bernoulli model of beams and cantilevers

تفترض النظرية الموصوفة هنا عارضة (Beam)، متجانسة، مستقيمة وغير مفتولة وذات مقطع عرضي ثابت (الشكل 3.16). مع الافتراض أن سماكة العارضة (d) والعرض (w) صغيران مقارنةً بطولها (l)، يقلص ذلك النظام إلى مسألة أحادية البعد على طول العارضة. علاوةً على ذلك، جرى اعتبار الإجهادين الناظميين (Normal stresses) (σ_x و σ_y) في الاتجاهين الجانبين مهملين.[21] وأخيراً، يفترض هذا النموذج انحرافاً أقل من نصف قطر التدويم (Radius of gyration) (K). إذا اقترب الحد الأقصى للانحراف من K، يجب عندها اعتبار حدّ إضافي غير خطي.[22] مع هذه الافتراضات، يمكن كتابة الإجهاد الناظمي المتبقي σ_z كما يلي:

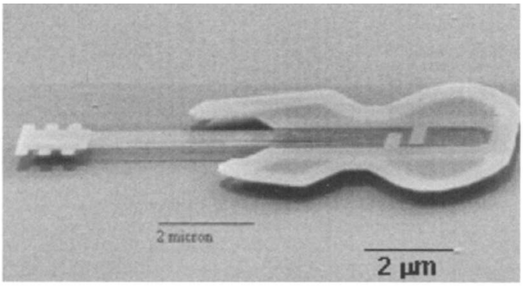
$$\sigma_z = kx \qquad (1.16).$$

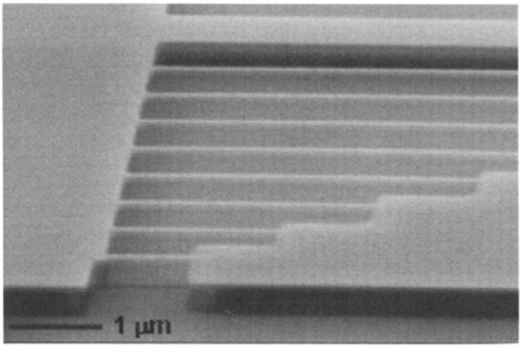
حيث k هو ثابت و x = 0 يقع في مركز العارضة. يجب أن يكون إجمالي القوة الداخلية (F_{int}) صفراً، ويُعطى بالشكل:

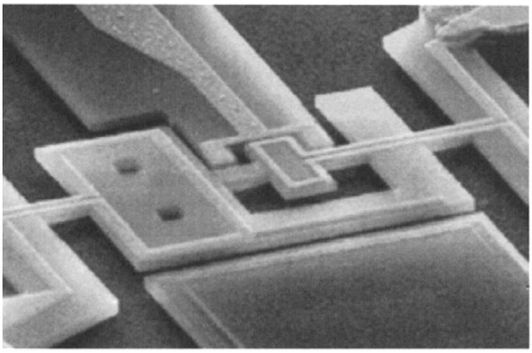
$$F_{int} = \int_A \sigma_z dA = 0 \qquad (2.16)$$

مع عدم تطبيق زخم خارجي، فإن إجمالي عزم الانحناء يساوي العزم الناتج من القوى الداخلية، والتي من المعادلة 1.16 لا تضمحل في الاتجاه y فقط:

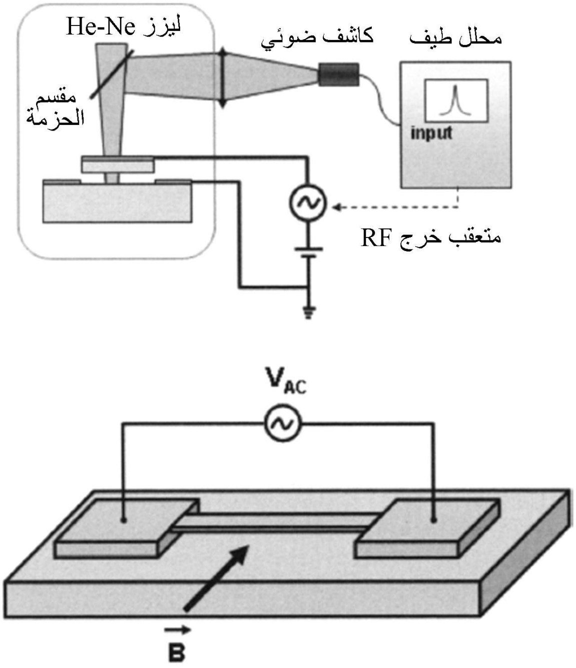
$$M = M_y = \int_A x\sigma_z dA = 0 = k\int_A x^2 dA \qquad (3.16)$$



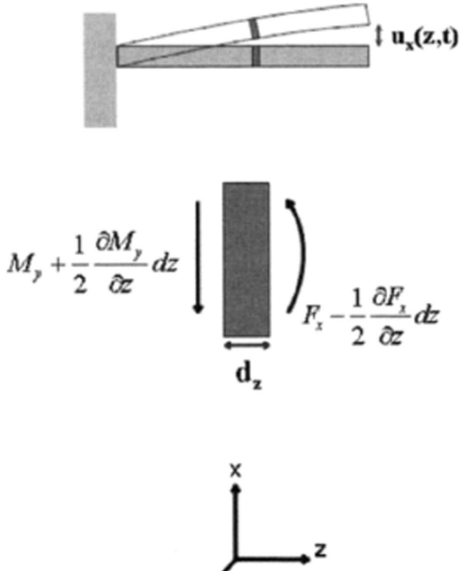




الشكل 1.16 Si NEMS. في الأعلى: سليكون "غيتار نانوي" منتج بتشغيل رقاقة SOI. الأسلاك هي عبارة عن 50 nm عرض معلقة بعارضات Si. (مستنسخة بإذن من H.G Craighead وDW.Carr) في الوسط: عارضات من Si بعرض 100nm منتجة بنفس العملية. (من المرجع 14 بإذن من المعهد الأمريكي للفيزياء). في الأسفل: مقياس الفولط (إلكترومتر) ذو زعنفة – مزدوجة منتج بعملية تشغيل نانوي مشابهة لـ SOI. (من المرجع A.N. Cleland and M.L. Roukes, Nature 392,160 (1998) بإذن من مجموعة نشر Nature).



الشكل 2.16 تفعيل وكشف لنظم كهروميكانيكية نانوية رنانة. في الأعلى مقاربة مقياس تداخل ضوئي، في الأسفل: مقاربة مغنطيسية حركية.



الشكل 3.16 سلوك الانحناء لعارضة مستقيمة وتوزُّع إجهادها.

يتحدد عزم القصور الذاتي (العطالة) بــ:

$$I_y = \int_A x^2 dA. \tag{4.16}$$

بمعاينة المعادلتين 3.16 و4.16:

$$k = \frac{M_y}{I_y} \tag{5.16}$$

ويُعطى إجهاد المقطع العرضي بــ:

$$\sigma_z = \frac{M_y x}{I_y}. \tag{6.16}$$

باستخدام قانون هوك، يعطى الانفعال بــ:

$$\varepsilon_z = \frac{\sigma_z}{E} = \frac{M_y x}{E I_y} \tag{7.16}$$

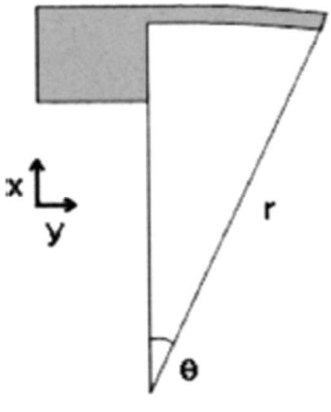
حيث E هو معامل يونغ.

إذا كانت $u_x(z, t)$ ، هي إزاحة العارضة في الاتجاه x ، وكان الانحراف صغيراً ($du_x/dx << 1$)، فإنّ المشتق الثاني للانحراف هو تقريباً مقلوب نصف قطر التقوس r:

$$\frac{\partial^2 u_x(z,t)}{\partial z^2} \approx \frac{1}{r} \tag{8.16}$$

ويمكن حساب الانفعال على أنه (الشكل 4.16):

$$\varepsilon = \frac{dl - dl_0}{dl_0} = \frac{(r-x)d\theta - r d\theta}{r \sin d\theta} = \frac{-x}{r}. \tag{9.16}$$



الشكل 4.16 الانفعال في ناتئ.

بدمج المعادلتين (7.16) ــ (9.16)، نحصل على قانون أولر– برنولي (Euler-Bernoulli law) عن نظرية العارضة البسيطة:

$$M_y = -EI_y \frac{\partial^2 u_x(z,t)}{\partial z^2}. \qquad (10.16)$$

إذا لم يكن هناك من قوى خارجية ولا عزوم انحناء مؤثرة في العارضة، فإن معادلة الحركة تصبح:

$$m\frac{d^2 u_x(z,t)}{dt^2} = \sum F_{int} \qquad (11.16)$$

وإجمالي الزخم يجب أن يكون صفراً.

$$\sum M_{int} = 0. \qquad (12.16)$$

يمكن حساب إجمالي القوة من الشكل 3:

$$\sum F_{int} = \left(F_x + \frac{1}{2}\frac{\partial F_x}{\partial z}dz\right) - \left(F_x - \frac{1}{2}\frac{\partial F_x}{\partial z}dz\right) = \frac{\partial F_x}{\partial z}dz. \qquad (13.16)$$

مجموع عزوم الانحناء هو:

$$\begin{aligned}\sum M_{int} &= \left(M_y + \frac{1}{2}\frac{\partial M_y}{\partial z}dz\right) - \left(M_y - \frac{1}{2}\frac{\partial M_y}{\partial z}dz\right)\\ &+ \left(F_x + \frac{1}{2}\frac{\partial F_x}{\partial z}dz\right)\frac{dz}{2} - \left(F_x - \frac{1}{2}\frac{\partial F_x}{\partial z}dz\right)\left(-\frac{dz}{2}\right).\end{aligned} \qquad (14.16)$$

بدمج المعادلات (12.16) ــ (14.16) نحصل على العلاقة بين عزم الانحناء والقوة:

$$F_x = -\frac{\partial M_y}{\partial z} \qquad (15.16)$$

باستخدام المعادلات (13.16) ــ (15.16)، ومع كتلة العارضة معطاة بـــ $m = \rho\, Ad_z$ (حيث ρ هي كثافة العارضة، A هو مقطعها العرضي، وd_z بُعدها على وفق المنحى z)، تصبح معادلة الحركة (11.16):

$$\rho A \frac{d^2 u_x(z,t)}{dt^2} = -\frac{\partial^2 M_y}{\partial z^2}. \qquad (16.16)$$

الآن، بالتعويض في المعادلة (10.16) نصل إلى معادلة الحركة النهائية.

$$\rho A \frac{d^2 u_x(z,t)}{dt^2} + EI_y \frac{\partial^4 u_x(z,t)}{\partial z^4} = 0. \qquad (17.16)$$

يمكن حلّ هذه المعادلة التوافقية التفاضلية الخطية من المرتبة الرابعة باستخدام فصل المتغيرات (Separation of variables)[21،23]. لسنا هنا مهتمين بالحل الكامل، ولكن فقط بتردد الرنين الطبيعي للعارضة الذي نحصل عليه بواسطة تحويل فورييه (Fourier transformation):

$$\rho A (i\omega)^2 U_x(z,\omega) + EI_y \frac{\partial^4 U_x(z,\omega)}{\partial z^4} = 0, \qquad (18.16)$$

التي يمكن إعادة كتابتها على الشكل:

$$-\alpha^4 \omega_x{}^2 U_x(z,\omega) + \frac{\partial^4 U_x(z,\omega)}{\partial z^4} = 0 \qquad (19.16)$$

مع:

$$\alpha = 4\sqrt{\frac{\rho A}{EI_y}}. \qquad (20.16)$$

إنّ حل هذه المعادلة التفاضلية هو:

$$U_x(z,\omega) = B_1 \sin(\alpha z\sqrt{\omega}) + B_2 \cos(\alpha z\sqrt{\omega}) + B_3 \sinh(\alpha z\sqrt{\omega}) + B_4 \cosh(\alpha z\sqrt{\omega}). \qquad (21.16)$$

في حالة ناتئ مثبت–حر، فإن الشروط الحدية (Boundary conditions) عند النهاية المثبتة هي:

$$U_x(0,\omega) = 0 \qquad \frac{dU_x}{dz}(0,\omega) = 0, \qquad (22.16)$$

بينما عند النهاية الحرة ($z = l$)، بدون أية عزوم انحناء أو قوى قصّ (Shear forces) تؤثر في العارضة:

$$\frac{d^2 U_x(l,\omega)}{dz^2} = 0 \qquad \frac{dU_x^3(l,\omega)}{dz^3} = 0. \qquad (23.16)$$

يفرض الشرطان الحدّيان الأوليان $B_1 = -B_3$ و$B_2 = B_4$. إضافة إلى ذلك، مع تطبيق الشرطين الأخيرين يتقلص الحل إلى:

$$\frac{2 + 2\cos(\alpha l\sqrt{\omega})\cosh(\alpha l\sqrt{\omega})}{\sin(\alpha l\sqrt{\omega}) - \sinh(\alpha l\sqrt{\omega})} = 0. \quad (24.16)$$

يُعطى حلّ غير بديهي إذا:

$$\cos(\alpha l\sqrt{\omega})\cosh(\alpha l\sqrt{\omega}) = -1. \quad (25.16)$$

هذه المعادلة ليس لها حل تحليلي، ولكن يمكن حلّها عددياً عبر التعويض التالي:

$$\beta = \alpha l\sqrt{\omega}. \quad (26.16)$$

يمكن إيجاد قيم β_i في الجدول 1.2. يمكن حساب ترددات الرنين الطبيعية من المعادلتين (19.16) ــ (20.16):

$$\omega_i = \frac{{\beta_i}^2}{l^2}\sqrt{\frac{EI_y}{\rho A}} \quad (27.16)$$

عزم العطالة (القصور الذاتي) لعارضة ذات مقطع عرضي دائري يعطى بــ:

$$I_y = \frac{\pi d^4}{64} \quad (28.16)$$

حيث d هو قطر العارضة. القصور الذاتي لعارضة مستطيلة المقطع العرضي هو:

$$I_y = \frac{wt^3}{12}. \quad (29.16)$$

في حالة عارضة مثبتة من طرفيها، تكون الشروط الحدّية:

$$U_x(0,\omega) = 0 \qquad \frac{dU_x}{dz}(0,\omega) = 0 \qquad U_x(L,\omega) = 0 \qquad \frac{dU_x}{dz}(L,\omega) = 0 \quad (30.16)$$

وفي حالة عارضة حرة الطرفين، تكون الشروط الحدّية:

$$\frac{d^2U_x(0,\omega)}{dz^2} = 0 \qquad \frac{dU_x^3(0,\omega)}{dz^3} = 0 \qquad \frac{d^2U_x(l,\omega)}{dz^2} = 0 \qquad \frac{dU_x^3(l,\omega)}{dz^3} = 0. \quad (31.16)$$

إنّ طريقة الحل مشابهة لتلك الخاصة بالناتئ. الحل النهائي هو نفسه لعارضة "مثبتة ــ مثبتة" و"حرة ــ حرة"، ويختلف فقط عن الناتئ بالعامل β_i، (الجدول 1.16).

يجري بعد ذلك إدخال تخامد كولومب (Coulomb damping) (أي، يتناسب التخامد مع الانزياح) في اشتقاق أولر ــ برونولي مع تعريف معامل يونغ عقدي (Complex Young's modulus):

$$\hat{E} = E\left(1 + i\frac{1}{Q_{\text{Coulomb}}}\right). \qquad (32.16)$$

الجدول 1.16 حل لمعادلة حركة عارضة ناتئة:

	β_i^2	
I	عارضة مثبتة ــ مثبتة	ناتئ مثبت ــ حر
1	3.516	22.373
2	22.034	61.678
3	61.701	120.903
4	120.912	199.860
5	199.855	298.526

تصبح إذاً المعادلة التفاضلية لهذه المسألة:

$$\rho\frac{\partial^2 u_x(z,t)}{\partial^2 t} + E\left(1 + i\frac{1}{Q_{\text{Coulomb}}}\right) I_y \frac{\partial^4 u_x(z,t)}{\partial z^4} = F(\omega, t). \qquad (33.16)$$

إذا طبقت قوة متعلقة بالزمن على الناتئ، يصبح مطال الاستجابة (A_n) لمذبذب كولومب االمتخامد:

$$A_n = \frac{|F_0\alpha_n|}{|m|\sqrt{\left(\omega_n^2 - \omega^2\right)^2 + \left(\frac{\omega_n^2}{Q_{\text{Coulomb}}}\right)^2}} \qquad (34.16)$$

حيث ω_n هو تردد الرنين للناتئ و α_n هو ثابت يتعلق بالشرط الحدي (أي، بشكل القوة المطبقة). لهذه المعادلة الشكل نفسه الذي يوافق حل مذبذب توافقي بسيط.

2.3.16 المرنانات الميكانيكية بصفتها مذبذبات توافقية قسرية

Mechanical resonators as forced harmonic oscillators

بيَّن القسم السابق أن معادلات الحركة لعارضة مرنانة تشبه تلك المشتقة في المذبذب التوافقي (Harmonic oscillator). في حالة الوضعية المثالية حيث لا يحصل تخامد:

$$M_{\text{eff}}\ddot{x} + k_{\text{eff}}x = F(\omega t) \tag{35.16}$$

حيث M_{eff} وk_{eff} هما الكتلة الفعالة ومعامل الجساءة (Stiffness) للنظام. في حالة عارضة بسيطة، تساوي هاتان الكميتان:

$$M_{\text{eff}} = \rho A l \tag{36.16}$$

$$k_{\text{eff}} = \frac{\beta_i^4 E I_y}{l^3} \tag{37.16}$$

حيث يتعلق β_i بنمط الاهتزاز (انظر الجدول 1). إنّ الحل لهذه المعادلة هو:

$$x(t) = A_1 \sin\left(\sqrt{\frac{k_{\text{eff}}}{M_{\text{eff}}}}t\right) + A_2 \cos\left(\sqrt{\frac{k_{\text{eff}}}{M_{\text{eff}}}}t\right) \tag{38.16}$$

مما يؤدي إلى تردد رنيني:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k_{\text{eff}}}{M_{\text{eff}}}}. \tag{39.16}$$

ووفق المناقشة التي جرت في القسم السابق ، يجري إدخال تخامد كولومب (أي تناسب التخامد مع الانزياح) من خلال تعريف ثابت نابض عقدي: [24]

$$\hat{k} = k\left(1 + i\frac{1}{Q_{\text{Coulomb}}}\right). \tag{40.16}$$

يجري بعد ذلك إدخال التخامد اللزج (Viscous damping) (أي، تناسب التخامد مع السرعة) بإضافة قوة احتكاك تتناسب مع السرعة:[25]

$$F_{\text{friction}} = \gamma \dot{x}(t) = \frac{m\omega_0}{Q_{\text{viscous}}}\dot{x}(t) \quad (41.16)$$

تصبح معادلة الحركة مع قوة محرّكة جيبية:

$$\ddot{x}(t) + \frac{\omega_0}{Q_{\text{viscous}}}\dot{x}(t) + \omega_0^2\left(1 + i\frac{1}{Q_{\text{Coulomb}}}\right)x(t) = \frac{F_0}{m}e^{i\omega t}. \quad (42.16)$$

إنّ الحل الكامل لهذه المعادلة هو:

$$x(t) = \frac{F_0}{m}\left(\left(\frac{\omega_0\omega_f}{Q_{\text{viscous}}} - \frac{\omega_0^2}{Q_{\text{coulomb}}}\right)^2 + \left(\omega_f^2 - \omega_0^2\right)^2\right)^{-1/2} e^{i(\omega t+\psi)}. \quad (43.16)$$

إنّ للرنين الميكانيكي الناتج مقداراً:

$$A(\omega_f) = \frac{F_0}{m}\frac{1}{\sqrt{\left(\omega_0^2 - \omega_f^2\right)^2 + \left(\frac{\omega_0^2}{Q_{\text{coulomb}}} + \frac{\omega_0\omega_f}{Q_{\text{viscous}}}\right)^2}}. \quad (44.16)$$

وانزياحاً في الطور (Phase shift):

$$\psi = \tan^{-1}\left(\frac{\omega_0\omega_f}{Q_{\text{viscous}}\left(\omega_0^2 - \omega_f^2\right)} - \frac{\omega_0^2}{Q_{\text{coulomb}}\left(\omega_0^2 - \omega_f^2\right)}\right). \quad (45.16)$$

عند حدّ عامل جودة عال (High quality factor) (Q)، يمكن تبسيط المطال على النحو:

$$A_{\max}(\omega_f) = \frac{F_0}{k}\frac{1}{\sqrt{4\left(\frac{\omega_0 - \omega_f}{\omega_0}\right)^2 + \left(\frac{1}{Q_{\text{tot}}}\right)^2}} \quad (46.16)$$

مع:

$$\frac{1}{Q_{\text{tot}}} = \frac{1}{Q_{\text{coulomb}}} + \frac{1}{Q_{\text{viscous}}}. \quad (47.16)$$

إنّ للمعادلة (46.16) شكل دالة لورانتزية (Lorentzian function) مع مطال أعظمي:

$$A_{\max} = \left|\frac{F_0}{k}\right| Q_{\text{tot}} \quad (48.16)$$

ومع عرض (مُقاس عند نصف المطال الأعظمي) معطى بـــ:

$$Q_{\text{tot}} = 1.73\,\frac{f_0}{\Delta f_{\text{halfwidth}}} \quad (49.16)$$

$$Q_{\text{tot}} = \sqrt{3}\frac{\omega_0}{\omega_{\text{halfbandwith}}} = 1.73\frac{f_0}{f_{\text{halfbandwith}}}. \quad (50.16)$$

3.3.16 التأثيرات اللاخطية: العارضة الممتطة (Stretching beam)
Non-Linear effects: Beam Stretching

في الأقسام السابقة افترضنا اهتزازت صغيرة تكون فيها قوة الاستعادة (Restoring force) مستقلة عن الانزياح. لا يعود هذا التقريب صالحاً في حالة الانزياحات الكبيرة حيث لا يمكن إهمال امتطاط العارضة. جرى إدخال هذا الامتطاط اللاخطي باستخدام مقاربات من كتاب عن كابلات جسر معلق.[26] عندما تُمَط عارضة إلى الأسفل على نحو كبير عن موقعها السكوني ، يجب على كامل طولها أن يتكيف مع الإزاحة. يفترض هذا النموذج أن العارضة تبقى مستقيمة، بينما تكون ممتطة إلى الأسفل بإزاحة نهائية δ إلى زاوية ϕ. قوة الاستعادة الناتجة من هذا الامتطاط هي (الشكل 5.16):

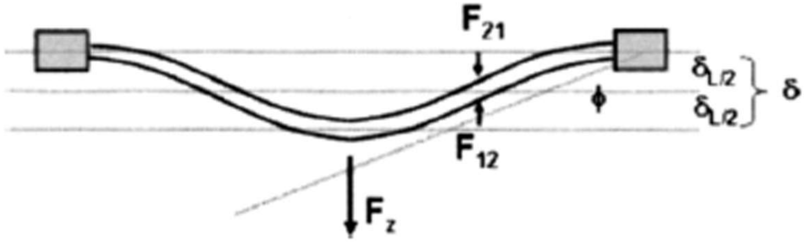
$$F_{\text{stretch}} = \varepsilon E a b \phi \quad (51.16)$$

حيث ε هو الانفعال في العارضة، ab مساحة المقطع العرضي للعارضة، وϕ هي الإزاحة الزاوية. يُحسَب الانفعال من الزوايا الهندسية :

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} = \frac{(L+\Delta L)-L}{L} = \frac{L\left(\dfrac{1}{\cos\phi}-1\right)}{L} \approx \frac{1}{\sqrt{1-\phi^2}} - 1 \approx \frac{\phi^2}{2} \quad (52.16)$$

والتي نعوضها في 51.16

$$F_{\text{stretch}} = E a b \frac{\phi^3}{2}. \quad (53.16)$$



الشكل 5.16 قوة الاستعادة المطبقة على عارضة ممتطة.

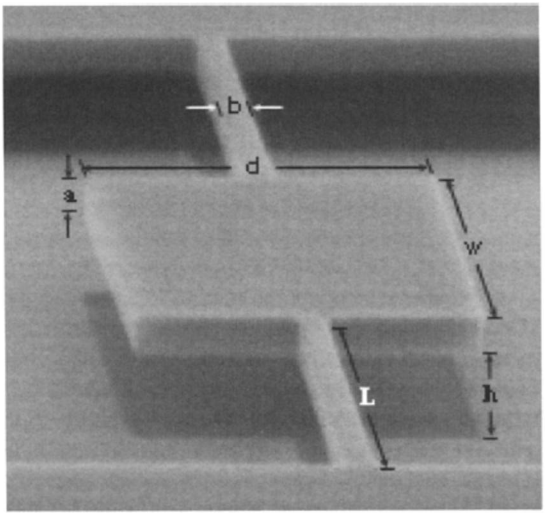
مع الأخذ بالحسبان أن $\delta \sim \phi L$، نحصل على:

$$F_{\text{stretch}} = \frac{Eab}{2ML^3} \cdot \partial^3. \qquad (54.16)$$

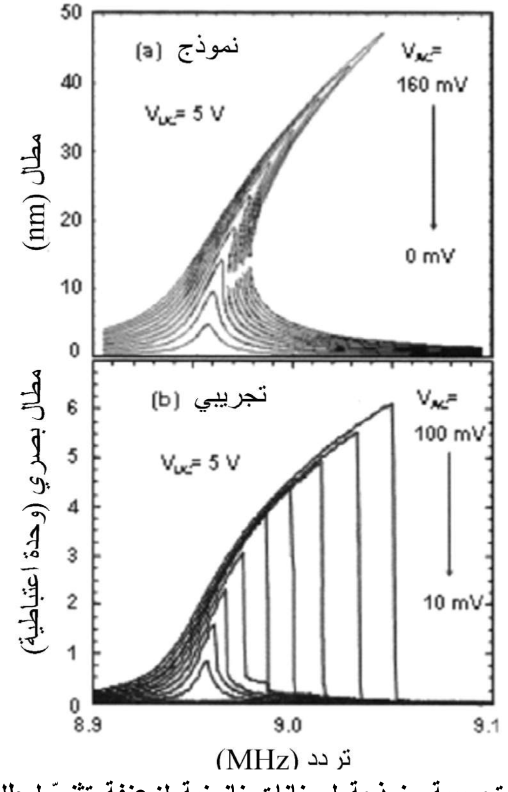
تصبح معادلة الحركة:

$$M_{\text{eff}}\ddot{\partial} + k_1\partial + k_3\partial^3 + \frac{\omega_0\dot{\partial}}{Q_{\text{tot}}} = F(\omega t) \qquad (55.16)$$

مع $k_3 = Eab/2ML^3$. إنّ انطلاقاً كهذا من النمط الخطي سوف يغيّر بدوره تردد الاستجابة من الاستجابة اللورانتزية التناظرية الموصوفة في المعادلة (46.16). وبدءاً من مطال حرج، تصبح الاستجابة ذات استقرار مزدوج (Bi-stable) حيث يمكن أن نجد ثلاثة حلول عند تردد معين. يُدخل ذلك شكلاً بِطائياً (Hysteretic) لاستجابة التردد. جرت ملاحظة هذا الديناميك اللاخطي في المذبذبات الميكانيكية النانوية من قبل إيفوي Evoy وزملائه، في مذبذبات زعنفية ميكانيكية نانوية (Nanomechanical Paddle) من النوع المبيَّن في الشكل 6.16.[26] تبيَّن أن لهذه الأجهزة نمطين أساسيين للحركة مُعنونين "تثني" (Flexural) و"انفتالي" (Torsional)، حيث وعلى المستوى الميكروي يمكن للزعنفة أن تهتز بحركة هابطة من الأعلى إلى الأسفل، أو بحركة زاوية حول عارضة داعمة نانوية المقاس بالترتيب. في حالة حركة التثني، يمكن تصنيع أجهزة كهذه لتهتز عند مطال كافٍ بهدف ملاحظة امتطاط لاخطّي للعارضة (الشكل 7.16).



الشكل 6.16 مذبذب زعنفي ميكانيكي نانوي. (من المرجع 26 بإذن من المعهد الأميركي للفيزياء).



الشكل 7.16 ملاحظة تجريبية ونمذجة لمرنانات نانونية لزعنفة تثنّ لمطلع نمط لاخطي. (من المرجع 26 بإذن من المعهد الأميركي للفيزياء).

4.3.16 التأثيرات اللاخطية: قابلية التوليف (Tunability) والتضخيم الوسيطي

Non-Linear Effects: Tunability and Parametric Amplification

يفترض القسمان 2.3.16 و3.3.16 أنّ قوة التشغيل (Actuating) F(ωt) هي فقط تابعة للزمن وليس هناك ارتباط بإحداثيات الحركة. إنّ هذا الوضع لا يستقيم مع جميع أنواع الأشكال الهندسية وطرائق التفعيل. مثلاً، اعتبر زعنفة انفتالية مفعّلة سعوياً حول عارضتها الداعمة عبر تطبيق إشارة AC بين الزعنفة والركيزة (7.16). تُكتب المعادلة العامة لهذه الحركة الانفتالية كما يلي[26]:

$$I_{\text{eff}}\ddot{\theta} + \kappa_{\text{mech}}\theta + \frac{\omega_0\dot{\theta}}{Q} = \tau(\omega t, \theta). \quad (56.16)$$

يجري حساب عزم التدوير (Torque) الخارجي إلى جهة اليمين في المعادلة بحل معادلة كولومب للقوة الكهرساكنة وبالتكامل على مساحة الزعنفة المنحرفة:

$$\tau(\omega t, \theta) = \frac{\varepsilon_0 V^2(\omega t) w}{2\theta^2}\left[\ln\left(\frac{h + d\sin\frac{\theta}{2}}{h - d\sin\frac{\theta}{2}}\right) + \frac{h}{h + d\sin\frac{\theta}{2}} - \frac{h}{h - d\sin\frac{\theta}{2}}\right]. \quad (57.16)$$

حيث h هو ارتفاع الزعنفة فوق السطح، d هو طولها العمودي على العارضات الداعمة، وw عرضها على طول محور العارضة. يمكن لهذا التعبير أن يقرب إلى منشور (Expansion) من الرتبة الثالثة:

$$\tau(\omega t, \theta) \approx \varepsilon_0 V^2(\omega t) w\left[\left(\frac{d^3}{12h^3}\right)\theta + \left(\frac{d^5}{40h^5} - \frac{d^3}{96h^3}\right)\theta^3\right]. \quad (58.16)$$

التفعيل الخارجي هو بالتالي غير تناظري بالنسبة إلى المركز، مع حده ذي الرتبة الأقل من نفس رتبة θ. بإهمال المساهمة من الرتبة الثالثة، فإن كامل معادلة الحركة تصبح:

$$I\ddot{\theta} + \kappa_{\text{mech}}\theta + \frac{I}{\omega_0 Q}\dot{\theta} = \left[\varepsilon_0 w\frac{d^3}{12h^3}V^2(\omega t)\right]\cdot\theta \quad (59.16)$$

والتي تُختَزل إلى:

$$I\ddot{\theta} + (\kappa_{mech} - \kappa_{ext})\theta + \frac{I}{\omega_0 Q}\dot{\theta} = 0 \qquad (60.16)$$

مع:

$$\kappa_{ext} = \left[\varepsilon_0 w \frac{d^3}{12h^3} V^2(\omega t)\right]. \qquad (61.16)$$

يمثّل هذا الشكل تغيراً مفاهيمياً في الاشتقاق العادي للاهتزاز القسري باعتباره أنّ الدافع الخارجي يُفهم بشكل أفضل على أنه توليف (Modulation) دوري خارجي لجساءة النظام أكثر منه قوة متعلقة بالزمن. يفتح شكل كهذا إمكانية إدخال قابلية التوليف والتضخيم الوسيطي (Parametric amplification) للرنين النانوميكانيكي. مثلاً، اعتبر وضعية حيث يضاف تحيُّز DC إلى قمة إشارة V_{AC} التي تفعّل الحركة. فحسب ما هو مبيَّن في المعادلات (59.16) ــ (61.16)، سوف ينتج من هذا التحيُّــز المضاف انخفاض في إجمالي جساءة النظام، مما يؤدي ذلك إلى انزياح في تردد الرنين:

$$\frac{f_0'}{f_0} = \sqrt{1 - \frac{\alpha}{\kappa_{mech}} V_{DC}^2} \qquad (62.16)$$

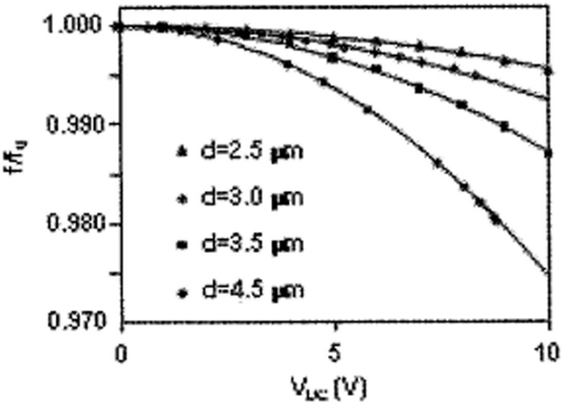
حيث تتضمن α الشكل الهندسي للنظام. في الحالة النوعية للمذبذبات الزعنفية (Paddle oscillators) الموصوفة في القسم الأخير:

$$\alpha = \varepsilon_0 w \frac{d^3}{12h^3}. \qquad (63.16)$$

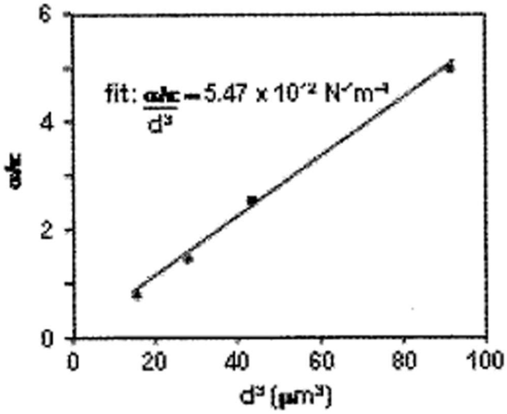
يبيِّن الشكل 8.16 ملاحظةً تجريبيةً للمفعول.

تم اشتقاق هذه المعادلات للزعنفة المدفوعة سعوياً عبر تطبيق إشارة بين المرنان والركيزة. اعتبر الحالة العامة حيث يتم تحريك مرنان انفتالي عند الرنين، بصرف النظر عن طبيعة سوق التفعيل (Actuating drive):

$$\tau(\omega t, \theta) = \tau_0 \cos(\omega_0 t + \theta) \qquad (64.16)$$



انزياح للتردد المخفض (أ)



مواءمة لما قبل معامل الانزياح (ب)

الشكل 8.16 ملاحظة تجريبية لمرنانات نانونية لزعنفة انفتالية قابلة لتوليف DC. (من المرجع 26 بإذن من المعهد الأميركي للفيزياء).

وحيث يجري توليف جساءة النظام بالضبط عند ضعفي تردد الرنين:

$$\kappa_{ext}(t) = \kappa_{ext}^{o} \cos(2\omega_0 t) \qquad (65.16)$$

حيث κ^0_{ext} هو مطال هذا التوليف الخارجي، وθ هي زاوية الطور بين هذا التوليف الخارجي وسواقة التفعيل المستقلة، تتوقع النظرية[28،27] أن النظام سيتجاوب مع مطال الاهتزاز A_0 المعطى بـ:

$$A_0 = \frac{\tau_0 Q}{k}\left[\frac{\cos^2\theta}{(1+Q\kappa_0'/2\kappa)^2} + \frac{\sin^2\theta}{(1-Q\kappa_0'/2\kappa)^2}\right]^{1/2}. \qquad (66.16)$$

العامل الأول هو من جهة اليد اليمنى، $\tau_0 Q/k$، هو استجابة الرنين العادية لمذبذب قسري في غياب السوق الوسيطي. يمثّل العامل ما بين القوسين كسباً متعلقاً بالطور، وهو ناشئ عن توليف جساءة النظام. عندما يكون الطور $\theta=0$، سيزال عن النظام التضخيم. وعندما يكون الطور $\theta=\pi/2$، يوجد كسب موجب، ويمكن أن يتباعد فعلياً إلى ما لانهاية عندما $\kappa'_0 = 2\kappa/Q$.

أشار للمرة الأولى تورنر وزملاؤه[28] إلى هذا التضخيم الوسيطي[27] في مرنانات ميكروميكانيكية كبيرة، وجرى فيما بعد ملاحظة مذبذبات نانوميكانيكية مفعّلة سعوياً من قبل كار وزملائه.[28] جرى استحثاث مفعول مشابه في مرنانات ميكروية لها شكل قرص ومُضخَّة بصرياً (Optically-Pumped).[29] في هذه الحالة، يحث التسخين بالليزر إجهادات حرارية تعدّل ثابت النابض الفعال، موفراً آليةً لتضخيم وسيطي وإثارة ذاتية. جرى ملاحظة ازدياد معاملات الجودة بمرتبة من $Q=10\ 000$ إلى $Q=110\ 000$.

4.16 العمليات المبدِّدة في الـ NEMS
Dissipative processes in NEMS

1.4.16 مقدمة Introduction

كما جرت الإشارة إلى ذلك سابقاً، تقدم الأنظمة الكهروميكانيكية النانوية فرصة واعدة لمُحسات عالية الحساسية للكتلة والقوة. إضافة إلى ذلك، فإنّ الولوج إلى الرنين الميكانيكي في مجال RF في مادة متناغمة مع تكنولوجيات الترانزستور سوف يفتح إمكانيات لانتشار الـ NEMS كمعالجات إشارة مبنية على النانوميكانيكية في أنظمة لاسلكية من رقاقة وحيدة. يتطلب كل من هذين التطبيقين مستويات ضجيج منخفضة ونقاوة طيفية عالية. عامل الجودة Q الذي أُدخل في القسم 3.16 تم تعريفه على أنه:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{2\pi}\frac{\text{فقد الطاقة لكل دورة}}{\text{إجمالي الطاقة المرنة}} \qquad (67.16)$$

إنّ نظاماً ذا تبديد أقل له Q أكبر، بالتالي تكون استجابة الرنين حادة أكثر. بينما يمكن لنظام ضجيجي يُظهر عملية تبديد عالية أن يكون له Q أقل، واستجابة رنينية أعرض. بشكل عام، تساهم عدة آليات مختلفة لتبديد الطاقة في معامل الجودة Q. يمكن إيجاد إجمالي معامل الجودة Q لنظام على أنه حاصل جمع مقلوبات معاملات الجودة Q الفردية:

$$\frac{1}{Q_{tot}} = \sum \frac{1}{Q_i}. \tag{68.16}$$

سوف نقدّم هنا عرضاً لهذه العمليات المبدِّدة المختلفة والمعروف أنها تؤثر في المرنانات الميكانيكية النانوية.

2.4.16 تخميد الغلاف الجوي Atmospheric damping

يُقسم تأثير تخميد الغلاف الجوي إلى منطقتين: جزيئية ولزجة. عند الضغط العالي، يتصرف الغاز كمائع لزج. بشكل عام، يتميز تفاعل العارضة مع محيطها بقوة جر (Drag force) F_{drag}. لهذه القوة الشكل التالي:[30]

$$F_{drag} = (\beta_1 + i\beta_2)\dot{u}_x = \beta_1\dot{u}_x - \frac{\beta_2}{\omega}\dot{u}_x = \gamma_1 L\dot{u}_x - \frac{\gamma_2 L}{\omega}\dot{u}_x. \tag{69.16}$$

حيث $\dot{u}_x$ سرعة العارضة و L طولها. يمكن إظهار أن γ_1 يتناسب مع عامل الجودة و γ_2 يتناسب مع إزاحة التردد. مع الافتراض بأن الهواء لا ينضغط وأن عدد رينولدز صغير (لا اضطرابات)، فإن القوة على السطح يمكن حسابها باستخدام معادلات نافيير ــ ستوكس ومعادلات الاستمرارية (Continuity equations). يمكن تقريب العارضة بصفٍّ من الكرات التي تهتز بشكل مستقل عن بعضها البعض. تعطى عندئذ محصلة القوة على السطح بـــ:

$$F_{drag} = \left[6\pi\mu r\left(1 + \frac{r}{\delta}\right) - i\frac{2}{3}\pi r^3\rho_{gas}\left(1 + \frac{9}{2}\frac{\delta}{r}\right)\omega\right]v \tag{70.16}$$

حيث μ اللزوجة الديناميكية للوسط وρ_0 كثافة الغاز. وفي حالة الغاز المثالي:

$$\rho_0 = \frac{M}{RT}p. \tag{71.16}$$

بالإضافة إلى ذلك، فإنّ δ هي المنطقة المحيطة بالعارضة، حيث تكون حركة الغاز مضطربة (Turbulent). إنها مقرّبة بـــ:

$$\delta = \left(\frac{2\mu}{\rho_0\omega}\right)^{1/2} \tag{72.16}$$

يصبح إذاً عامل الجودة Q المرتبط بقوة الجر:

$$Q = \frac{\rho_{beam} A}{\gamma_1}\omega_0 = \frac{\rho_{beam} wtl}{6\pi\mu r\left(1+\frac{r}{\gamma}\right)}\omega_0 \qquad (73.16)$$

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = -\frac{1}{2}\frac{\gamma_2}{\rho_{beam} A} = -\frac{\pi r^3 \rho_0}{3\rho_{beam} lwt}\left(1+\frac{9}{2}\frac{\delta}{r}\right) \qquad (74.16)$$

حيث يمكن تقريب نصف القطر r بعرض العارضة. عند الضغوط المنخفضة، تعتبر اصطدامات جزيئات الهواء مع سطح المرنان مستقلة بعضها عن بعض. تنتج هذه الاصطدامات قوة على المرنان. يتناسب معامل التخميد γ_1 مع ضغط الهواء p ومع عرض العارضة w:

$$\gamma_1 = \left(\frac{32M}{9\pi RT}\right)^{1/2} wp \qquad (75.16)$$

$$\gamma_2 = 0$$

حيث R هو ثابت الغاز وM الكتلة الجزيئية لجزيئات للغاز ($M_{air}\approx 29$ g/mol). يصبح عامل الجودة:

$$Q = \frac{\rho_{beam} A\omega_0}{\gamma} = \left(\frac{9\pi RT}{32M}\right)^{1/2} \frac{t\rho_{beam}\omega_0}{p} \qquad (76.16)$$

حيث ρ كثافة مادة العارضة. وجد بلوم وزملاؤه [30] أنّ الانتقال من النظام اللزج إلى النظام الجزيئي حوالي 1 torr ومن النظام الجزيئي إلى النظام الجوهري (Intrinsic) ما بين 10^{-2} و10^{-3} torr لناتئ ذي مقطع عرضي في مجال الـ mm^2. وبينما يطغى التخميد الجوي، بناءً على ذلك، على أداء الـ NEMS في شرط المحيط، يتطلب العمل التجريبي في هذا المجال العمل في مجال يتراوح من 10^{-4} إلى 10^{-9} torr، حيث يُعتبَر هذا التخميد صغيراً أو مهملاً.

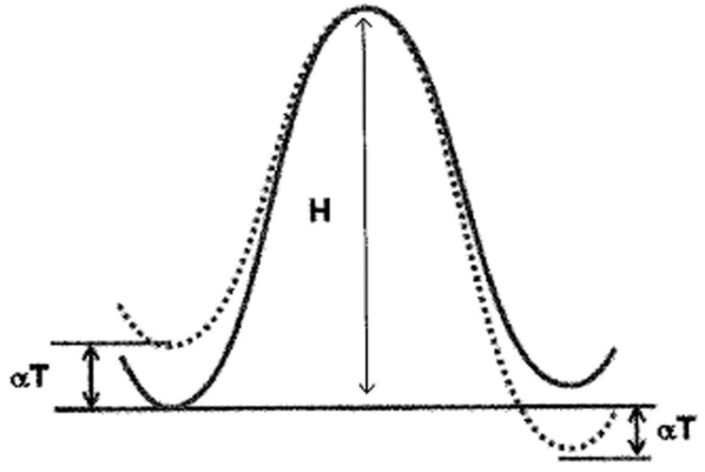
3.4.16 التثبيت (الملزمي) Clamping

البنى الميكانيكية الحقيقية بكونها غير صلدة بالكامل، فإنه يمكن تبديد الطاقة من المرنان إلى بنية الدعم حيث يمكن للتشوهات الموضعية (Local deformations) والانزلاق

الميكروي (Microslip) أن يحصلا. عند منطقة التلامس، تتناسب الطاقة المفقودة في كل دورة نتيجة لهذا التأثير المتبادل مع مقلوب قوة الاحتكاك. وبينما لا يكون ممكناً في أكثر الأحيان زيادة صلادة الداعم، فإنه يمكن تخفيض ضياع الطاقة بأَمْثَلة التصميم. مثلاً، بيَّن أولخوفيتس وزملاؤه[31] أنه في مجال MHz حسَّنت عارضةٌ مزدوجةٌ مع داعم مرن جودةَ الرنين بحوالى 30% مقارنةً بـــناتئ بسيط. كوَّن وانغ وزملاؤه[32] عارضة "حرّة ــ حرّةً" مع أربعة داعمات انفتالية للعارضة، كل واحدة بطول ربع تردد الرنين للعارضة "حرة ــ حرة". ولأنه كنتيجة لهذا التصميم لا تتحرك العارضات الانفتالية عند دعمها، فليس هناك من طاقة مبددة في البنية الداعمة. بشكل مشابه، استخدم روكس[33] وزملاؤه مرناناً انفتالياً مضاعفاً لفكّ إقران المرنان المركزي عن دعامته.

4.4.16 استرخاء الإجهاد Stress relaxation

ينتج استرخاء الإجهاد من الانتقال بين تشكيلتين بنيويتين موضعيتين مستقرتين. يمكن إيضاح هذا السلوك باعتبار حالتين في نظام مع مستويي طاقة مختلفين قليلاً، منفصلتين بحاجز كموني ذي ارتفاع H. قبل تطبيق أي إجهاد، يكون النظام في حالته الدنيا من الطاقة. عندما يُطبَّق إجهاد خارجي، فإن مستويات الطاقة تغيِّر من موقعها (الشكل 9.16)، وتصبح الحالة الأخرى محبّذة طاقياً. فإذا استطاع النظام التغلب على حاجز الطاقة H، يحصل انتقال من الحالة واحد إلى الحالة اثنين. يسترخي النظام و يضيع فرق الطاقة بين الحالتين.



الشكل 9.16 تأثير إجهاد مطبق في مستويات الطاقة لنظام.

الاسترخاء عبر حركة العيوب النقطية

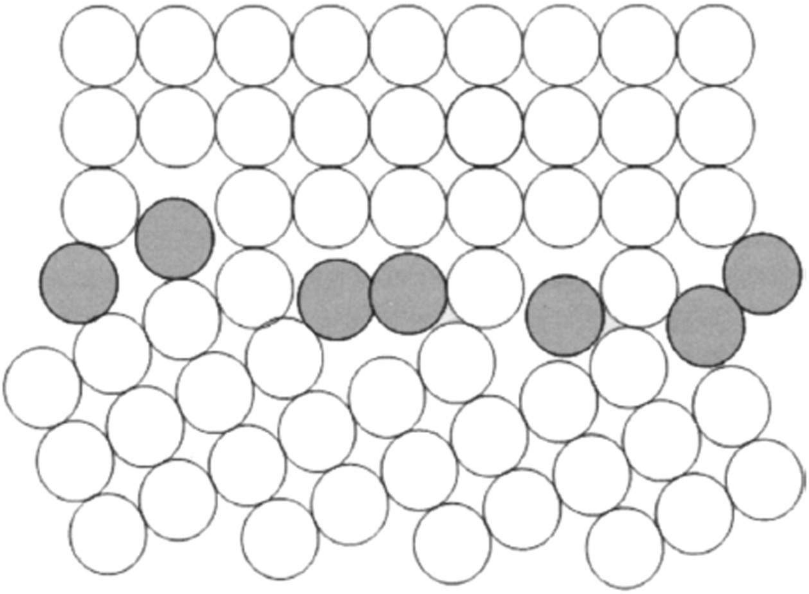
ينتج من العيوب النقطية في البلّورات توزّع غير منتظم للإجهاد.[34] من الممكن أن يرافق تناظر كل عيب. إذا كان تناظر العيب أقل من تناظر البلورة، ينشأ ثنائي قطب مرن. نتيجة لذلك، سيكون هناك تأثير متبادل بين ثنائي القطب وإجهاد مطبق متجانس. إذا تم التغلب على طاقة التنشيط (Activation Energy) ذات الصلة كنتيجة لهذا التأثير المتبادل، سيحصل إعادة ترتيب لثنائيات القطب. في مواد bcc، يجري إدخال ثنائي القطب بواسطة شوائب فجوية (Interstitial Impurities) (استرخاء سنويك Snoek relaxation). تحتل الذرات الفجوية (Interstitial atoms) المواقع ذات الثمانية وجوه ويكون لها تناظر رباعي. عندما يعيد ثنائي القطب التوجيه، فإن الفجويات تقفز إلى المواقع الثمانية الوجوه المجاورة. يمكن أن نجد أن طاقة التنشيط التي تسيطر على زمن الاسترخاء مشابهة لتلك المتعلقة بهجرة الفجويات.

الاسترخاء عبر حركة الانخلاعات

النموذج الأبسط لوصف استرخاء الانخلاعات (Dislocation Relaxation) هو باعتبار الانخلاع كأنشوطة (Loop) مثبتة بإحكام عند نهايتها، وتنفذ اهتزازاً تحت إجهاد دوري خارجي (كاهتزاز الوتر). القصور الأكبر في هذا النموذج هو أن الإجهادات والانفعالات خارج مستوي الانزلاق مهملة. يُفترض أنّ نقاط التثبيت ثابتة، وذلك صحيح فقط عند درجات الحرارة المنخفضة، حيث الانتشار مهمل. يمكن للتخميد الخلعي (Dislocation damping) أن يكون لاخطياً ويبدي تبعية قوية للمطال.

الاسترخاء عبر حركة الحبيبات

تنزلق حبيبات (Grains) المادة المتعددة البلورة ذهاباً وإياباً تحت إجهاد دوري مطبق، وينتج من ذلك تبدد في الطاقة.[35] يتألف تخوم الحبيبة من عدة مجموعات ذرية غير منتظِمَة منفصلة بمناطق حيث تفسح مكاناً للذرات (الشكل 10.16). يمكن للذرات غير المنتظمة أن تمر فوق بعضها البعض بعصر الذرات من حولها. لهذه الإزاحة مركبتان إحداهما موازية لتخوم الحبيبة، وأخرى عمودية عليها، ومن ثمّ فهي تُنفَّذ نتيجة دمج بين الانزلاق والهجرة. الهجرة هي عملية انتشار حجمي والانزلاق هو عملية انتشار تخوم الحبيبة. لهذا السبب يُتوقع أن تكون طاقة تنشيط استرخاء تخوم الحبيبة في مكان ما بين الطاقتين التنشيطيتين.



الشكل 10.16 إيضاح تخطيطي لنموذج مجموعة ذرية لامنتظمة.

يشبه معامل اللزوجة لانزلاق تخوم حبيبة منزلقة ذلك الموافق لمعدن منصهر.[36] للحبيبات الأكبر، تنزاح قمة الاسترخاء نحو درجات الحرارة الأعلى، ولكن يبقى ارتفاعها تقريباً هو نفسه.[37] بما أن الإزاحة الكبرى يمكن أن تحصل قبل أن يُعترض الانزلاق بحافة الحبيبات الأكبر، لذلك يزداد زمن الاسترخاء. في حجم معطى، يتناسب سطح الحبيبة (S_{grain}) مع مقلوب مقاس الحبيبة ($S_{\mathrm{grain}}= \alpha/d_{\mathrm{grain}}$).

يتناسب تبدد الطاقة لكل حبيبة (E_{grain}) مع مقاس الحبيبة ($E_{\mathrm{grain}}= \beta d_{\mathrm{grain}}$). ويكون إجمالي الطاقة المبدّدة (ΔE) في حجم معطى هو إذاً:

$$\Delta E = E_{\mathrm{grain}} S_{\mathrm{grain}} = \alpha\beta, \qquad (77.16)$$

حيث α وβ ثابتان. تقترح المعادلة (77.16) أنّ إجمالي الطاقة المبدّدة مستقل عن مقاس الحبيبة.

يتطلب عادة العمل التجريبي في NEMS مشغّلة سطحياً طبقاتٍ بلّوريةً أحادية حيث يُتوقع أن التبدّد الناتج من حركة العيوب مهمل. مع ذلك، فإنّ الضرر المولّد بالمعالجة (على سبيل المثال، من خلال المعالجة بالبلازما) يمكن أن يكون عاملاً مهماً مؤثراً في أداء الـــ NEMS. يجب أن يُستكشَف وَقْع هذه الإمكانية بصورة وافية.

5.4.16 التبعثر فونون ــ فونون وفونون ــ إلكترون

Phonon-phono and phonon-electron scattering

يحصل التبعثر فونون ــ فونون عندما يكون الطول الموجي المهتز أكبر بكثير من متوسط المسار الحر للفونونات. يمكن للفونونات المتعلقة باهتزاز (الموجات الصوتية) البنية أن تتفاعل مع الفونونات المتعلقة بالاهتزاز الحراري.[38] وُجد أن قيم ωQ هي حوالى 10^{14} و 10^{12} للألمنيوم عند 4.2 K ودرجة حرارة الغرفة على التوالي. بالإضافة إلى ذلك، ستحث القوة الدورية الخارجية الأيونات الموجبة على الاهتزاز، ممّا يؤدي إلى مجال كهربائي AC داخلي. في الأنظمة المعدنية المحتوية على كثافة كبيرة من الإلكترونات الحرة، سوف يحث هذا المجال الكهربائي الداخلي حركة اهتزازية لغاز الإلكترونات الحرة. بما أنه يمكن اعتبار غاز الإلكترونات تقريباً على أنه مائع لزج، فإنّ حركة هذا المائع ستولد فَقْداً لزجاً داخلياً في الطاقة. في حالة الألمنيوم وُجد أن الــ ωQ يساوي 3×10^{11} عند 273 K و 5×10^{13} عند 4.2 K.

يحتوي أيضاً نصف موصل عند درجة حرارة مغايرة للصفر كثافة منتهية من الإلكترونات والثقوب نتيجة الإثارة الحرارية للإلكترونات من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل. سيعدِّل الانفعال الخارجي بنية النطاق بطريقة تمكِّن الإلكترونات من القفز دورياً من نطاق إلى آخر. ينتج من انتقال كهذا تبدّد في الطاقة. وعلى نحو مرتبط جوهرياً بالمواد المستخدمة، ستحدّ هذه الظواهر من القيمة العليا للعامل Q التي يمكن الوصول إليها في نظام معيّن.

6.4.16 ظواهر متعلقة بالسطح Surface-related phenomena

لاحظ كار وزملاؤه[14] ترابطاً تجريبياً بين التخميد في الــ NEMS والنسبة سطح ــ حجم، مما يوحي بظواهر سطحية أو بالقرب من السطح تطغى على العمليات المبدِّدة في بلورة Si NEMS إفرادية. تم هنا اقتراح بعض الآليات الممكنة.

يجري تكوّن طبقة لا متبلّرة (Amorphous) رقيقة من الأكسيد إذا تعرض جهاز السليكون للهواء. سماكة الطبقة هي تقريباً 2.5 nm[39]. بما أن الــ SiO_2 يحتاج إلى ضعفي الحيز الذي يحتله السليكون، لذا يتكوّن إجهاد إضافي عند السطح البيني، الأمر الذي يمكن أن يؤدي إلى فَقْد إضافي في المرونة الحرارية.

طوّر بوهل وزملاؤه[40] طريقة لقياس عامل الجودة لطبقة فوقية رقيقة مرسّبة فوق مرنان سليكوني ماكروي. العلاقة بين عوامل Q معطاة كما يلي:

$$\frac{1}{Q_{\text{غشاء}}}=\frac{G_{Si}t_{Si}}{3G_{\text{غشاء}}t_{\text{غشاء}}}\left(\frac{1}{Q_{\text{غشاء و زعنفة}}}-\frac{1}{Q_{\text{زعنفة}}}\right)=\frac{G_{Si}t_{Si}}{3G_{\text{غشاء}}t_{\text{غشاء}}}\frac{1}{\Delta Q}\quad(78.16)$$

حيث غشاء G وG_{Si} هما معاملا الجساءة (Rigidity Modulus) وغشاءt وt_{Si} سماكة المادة المرسبة والسليكون على التوالي. لقد لاحظوا أن عامل الجودة لغشاء SiO_2 يختلف كثيراً عن SiO_2 جَسيمي. تقترح النتائج، أنه عند درجات الحرارة العالية، يحصل تفاعل أكثر تعقيداً بين الطبقتين ويزداد الفقد. بالإضافة إلى ذلك، من المعروف أنّ طبقة من الماء بسماكة 10 nm تتكون فوق سطح سليكون مع طبقته الطبيعية SiO_2. بما أن الماء يزيد من الاحتكاك الداخلي للزجاج (SiO_2) بتكوينه مجموعات Si-OH مهتزة،[41] فمن المرجّح أيضاً لهذه الطبقة الفوقية أن تزيد الفقد في سليكون الـ NEMS. وبالفعل، فقد أظهر إزالة الـ SiO_2 وجميع ملوّثات السطح بالمعالجة الحرارية ازدياداً في عامل Q بمقدار خمس مرات تقريباً.[45] إنهاء السطح بالهيدروجين يزيد أيضاً من عامل Q.

7.4.16 نظرة عامة على الأدبيات التجريبية
Overview of experimental literature

تشير على الدوام الأدبيات حول المرنانات الميكانيكية الميكروية والنانوية إلى انخفاض في نوعية الرنين مع تقلص حجم الجهاز من الـ MEMS إلى الـ NEMS. ولكن نظرة عامة على هذه البيانات يوحي بعدم وجود ظاهرة مبدّدة وحيدة تهيمن على جميع المقاييس. عند المقياس الميكروني، على سبيل المثال، أظهرت مرنانات محيط القرص (Contour disk) عامل جودة أعلى بشكل واضح من البنى ذات الطرف المثبت، مقترحاً سيطرة المخارج المثبتة عند هذه المقاييس.[43] عند مقاييس أصغر، نقل يانغ وزملاؤه حديثاً تناقصاً (Threefold decrease) في تبديد الطاقة بثلاثة أمثال، من $Q^{-1}=3\times10^{-4}$ إلى $Q^{-1}=1.24\times10^{-4}$ بعد معالجة السطح لنتوءات بسماكة 60 nm، بعرض 5-7 µm وبطول 10-80 µm.[44] تقترح هذه النتائج أن تأثيرات السطح تتسبب بـ 60% من تبدد الطاقة في هذه النتوءات الميكروية ذات نسبة سطح إلى حجم عالية. بتقليص الأبعاد وصولاً إلى الـ NEMS، اقترح إيفوي، كار وزملاؤه أن وجود الأكسيد أو أي طبقة مضرة أخرى يسيطر على تبديد الطاقة لسطح مشغّل (200 nm×200 nm×(1-8 µm في مجال الميغاهرتز لبلورة إفرادية Si MEMS.[26] وبينما لم يجرِ التأكّد من الطبيعية الحقيقية

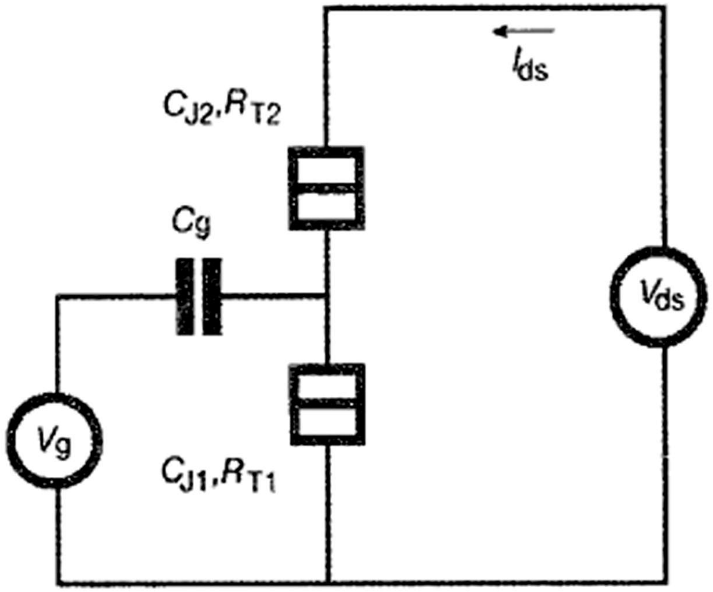
لهذا الفقد السطحي بشكل واضح، فإن الوقع العنيف للمعالجة السطحية على جودة المرنان يوجه الأنظار نحو هيمنة الظواهر السطحية على جميع المسائل الأخرى. إضافة إلى ذلك، يُتوقّع أن تزداد الأهمية النسبية لآليات الفقد هذه حتى مع بنى ذات مجال GHz أصغر، مما يجعل من الموضوع قضية حرجة في المرنانات الميكانيكية النانوية.

5.16 تكامل الـ NEMS مع الأجهزة الإلكترونية الكمومية

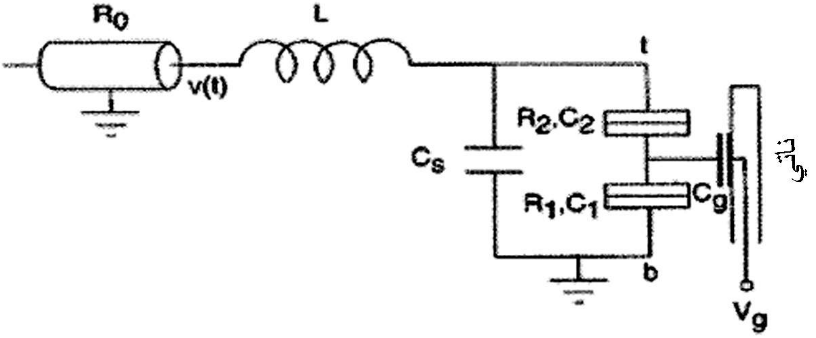
Integration of news with quantum electronic devices

التحدي الآخر في انتشار الـ NEMS في أنظمة الرقاقة المنفردة هو الحاجة إلى آليات تحويل حساسة، وموثوقة، وتكاملية. تولِّد الحركة ذات التردد العالي لبنية ميكانيكية دون الميكرون إشارة سعويـة ضعيفة جداً تضيع بسهولة في ضجيج الخلفية. يمكن للظواهر الكمومية مثل الإلكترون المنفرد النفقي أن تقدم أداء أفضل. كما وُصف في الفصل الحادي عشر، يستخدم ترانزستور الإلكترون المنفرد (Single election Tansistor-SET) نفقية كمومية في نقل الشحنات عبر وصلة معدن ـ عازل ـ معدن. يعتمد السلوك الكهربائي لوصلة النفق على كيفية نقل الحاجز بشكل فعال لموجات الإلكترونات وعلى عدد أنماط موجة ـ إلكترون التي تصدم الحاجز. يستثمر ترانزستور الإلكترون المنفرد حقيقة أن انتقال الشحنة عبر الحاجز يصبح كمومياً عندما تعمل الوصلة مقاومةً بشكل كافٍ.[45،46،47] أظهرت هذه الأجهزة حساسيات في تحويل الطاقة منخفضة جداً إلى حد بضعة $10^{-5}e/\sqrt{Hz}$. يبيِّن الشكل 11.16 الدارة المكافئة لجهاز كهذا.[45] يقدِّم تكامل الـ NEMS مع الترانزستورات الكمومية منبراً واعداً للتحويل على رقاقة لإزاحات ذات مدى دون الميكرون. لقد حصل تقدم هائل باتجاه تكامل الـ rf SET (SET مع حوض مرنان) مع مرنانات ميكانيكية.

يبيِّن الشكل 12.16 مخططاً لكاشف إزاحة NEMS-rf SET.[48,49] وُضِعَت إحدى لوحتي مكثف البوابة للـ SET فوق المرنان بحيث في حالة انحياز جهد مثبّت، تتحول الإزاحة الميكانيكية إلى تقلبات في الشحنة. المكثف ذو السعة المتغيرة C_s المتلامس مع الـ SET، ومحث L يشكلان دارة حوضية ذات ترد رنيني $\omega_T = (LC_s)^{-0.5}$ ولها عامل جودة Q_T. هذه الدارة الحوضية محملة بالـ SET. جرى تطبيق موجة حاملة أحادية الطول الموجي v(t) على الجهاز، وعند الرنين (حيث ممانعة الدارة صغيرة)، تصبح القدرة المنعكسة هي قياس للمقاومة التفاضلية R_d للـ SET. يضمن تحيُّز مكثف البوابة تحوّل الحركة الميكانيكية للمرنان إلى تغيرات في المقاومة التفاضلية، بذلك يجري توليف قدرة الإشارة المنعكسة.



الشكل 11.16 دارة لـــ SET حيث C_g، CT1 و CT2 هي على التوالي سعات البوابة والوصلة و RT1 و RT2 هما الحاجزان العازلان للوصلتين النفقيتين (من المرجع 45 بإذن من مجموعة الطبيعة Nature للنشر)



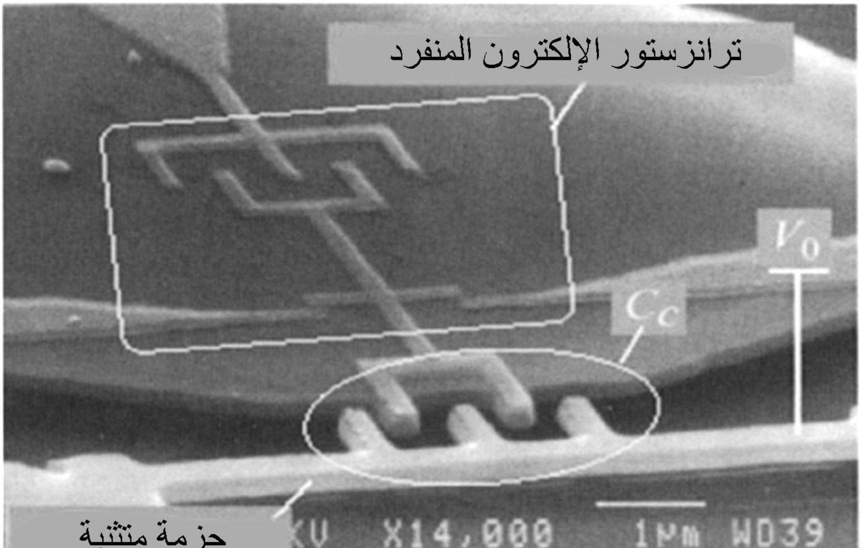
الشكل 12.16 مخطط لكاشف إزاحة rf-SET (من المرجع 48 بإذن من المعهد الأميركي للفيزياء).

يعطى الحد الأدنى للإزاحة الذي يمكن كشفه عند تردد إشارة ميكانيكية f_s، حيث $2\pi f_s<\omega_T/Q_T$، وآخذين بعين الاعتبار ضجيج الطلقة الناتج من تيار الـــ SET النفقي، بالعلاقة:

$$\delta x = \sqrt{2e < |I_{SD}(t)| \sin^2(wt) > \Delta f} / |< dI_{SD}(t)/dx \sin wt >| \qquad (79.16)$$

حيث I_{SD} هو التيار من المصدر إلى المصرف. تتحسن الحساسية الأمثلية للإزاحة مع ازدياد جهد البوابة. بهذه الطريقة، جرى إحراز حساسية إزاحة بمقدار $4\times10^{-16}\ m/\sqrt{Hz}$.[50]

أشار ألدريدج وزملاؤه إلى جهاز مكون من عارضة مزدوجة التثبيت، مقرنة بطرف بوابة الـ SET ومقاد عند الرنين باستخدام إزاحة مغنطيسية محركة (Magnetomotive) (الشكل 13.16).[51] جرى انحياز العارضة بجهد V_0، مولداً شحنة إقران على المكثف. تغيِّر حركة العارضة الشحنة المقرنة بـ SET معدّلةً تيار مصرف–مصدر في الترانزستور. يحصل تحويل لإزاحة المرنان بتوليف المكثف المقرن والشحنة المقرنة. يجري تحديد الحساسية بواسطة حساسية الشحنة، والمكثف المقرن لإزاحة المرنان وبمقدار الفعل الراجع للـ SET على المرنان الميكانيكي. إنّ الفعل الراجع هذا ناتج من القوة المطبقة على المرنان عندما يتقلب الجهد على الجزيرة المركزية.[51] إنّ حساسية الإزاحة محدودة بضجيج القراءة وبضجيج الفعل الراجع.[50]



الشكل 13.16 صورة لعارضة مزدوجة التثبيت مقرنة بـ SET. تغيرِّ الإزاحة x لنقطة مركز العارضة من الشحنة المقرنة وتعدّل التيار عبر الترانزستور. تتضمن العارضة الرنانة مكثف C(x) متداخل ومقرن ببوابة الـ SET. (من المرجع 51 بإذن من الجمعية العالمية للهندسة البصرية).

يمكن استخدام تقانيات الإلكترون المكوكية لتحويل حركة المرنان. أشار إيرب وزملاؤه إلى المرنان الكهروميكانيكي النانوي الذي استخدم بصفته تماساً نفقياً ميكانيكياً مرناً. تم حفر هذا المرنان في بلورة سليكون انفرادية فوق ركيزة عازلة. بتشغيله عند 73 MHz وعند درجة حرارة الغرفة، ينقل الإلكترونات بواسطة حركة ميكانيكية.[52] صرّح حديثاً داتكسوس وزملاؤه عن جهاز مكوَّن من عارضة مرنانية بطول 4.5 μm وبسماكة 0.5 μm موضوعة بين إلكترودين.[53] يجري تطبيق انحياز dc بين إلكترودي المصدر والمصرف، مما يحث انحناء البنية. لا يمرّ تيار انزياح عبر النظام لأنه جرى استخدام جهد انحياز dc. عند تطبيق إثارة بواسطة منبع صوتي، يلامس المرنان المنبع مما ينتج منه انتقال لشحنة إلكترونية من ذلك الإلكترود إلى المرنان. عندما يلامس الناتئ المصرف، تمر هذه الشحنة في الإلكترود الثاني. أشارت المجموعة إلى تيار بمقدار 7 pA مقابل ضجيج أرضي 1.7 pA وQ يساوي 10 في الهواء. إذا كان بالامكان قياس تردد الرنين بمَيْز 100 Hz، فإن حدّ الكشف الأدنى لكتلة ممتزّة يمكن حسابه على أنه 10^{-19} g عند تردد رنيني قدره 5.2 kHz.[53]

6.16 NEMS "القاع-أعلى": نانوميكانيك الأنبوب النانوي الكربوني

"Botton-Up" NEMS: carbon nanotube nanomechanics

تمتاز مواصلة السعي وراء NEMS ذات ترددات عالية ونوعية ممتازة بتشابهات مع تاريخ البنى النانوية الإلكترونية والبصرية الإلكترونية. التصنيع الأخير لأجهزة بصرية إلكترونية ذات حصر كمومي كانت مبنية فعلياً على سيرورات تصنيع ميكروية للسطح والتي تم تحجيمها نحو أبعاد المقياس النانوي. ولكنّ الضرر الناجم عن البلازما منع من إنتاج أجهزة ذات *نوعية* كافية للتطبيقات المستهدفة. وبينما جرى استثمار اللدانة (التحمية المطرية) اللاحقة للمعالجة، وإعادة التنمية، والتخميل بشكل موجز، فقد جرى التخلي عن التنميش الجاف للبنى الكمومية لصالح طرائق التجميع الذاتي التناضدي. بالتوازي مع تاريخ الأجهزة الكمومية ذات *النوعية العالية*، فإنّ التشغيل السطحي قد يثبت عدم ملاءمته لإنتاج NEMS عملية ومستدامة في مجال GHz في تطبيقات تتطلب نقاوة طيفية عالية. بشكل مثير للاهتمام، فإنّ الظواهر السطحية والقريبة من السطح هي من جديد في مركز القضية. حالياً، التشغيل السطحي مقتصر على المواد الإلكترونية حيث تؤثر، كما هو معروف، بشكل قاسٍ الأكاسيد الطبيعية، وحقول الانفعال السطحي، والخشونة المتولّدة بفعل المعالجات في أداء ومتانة الـــ MEMS والـــ NEMS.

يوفر التقدم الأخير في العلوم النانوية "وفق النهج الصعودي" بشكل متزايد بدائل مهمة عن التشغيل السطحي عبر تمديد مدى المواد والوظائف التي يمكن تصميمها في بنية نانوية من خلال ضبط دقيق لتقنية الاصطناع. مثلاً، تقدم الأنابيب النانوية الكربونية معامل يونغ عالياً جداً، وكثافة متدنية وخصائص توصيل جيدة. أظهرت دراسات نظرية[54،55] وتجريبية[56،57،58،59] أنّ بنية نانوية كهذه توفّر معامل يونغ في المجال TPa 1.5 إلى TPa 5.0. إضافة إلى ذلك، تقدم بنى نانوية كهذه إمكانيات شبكات مثالية السطح، التي من ثمّ يمكن أن تؤدي رنينيات عالية الجودة عند ترددات RF.

أشار كمينجس و زتل (Cumings and Zettl) إلى احتكاك منخفض وسلوك اهتراء منخفض من أنبوب نانوي متعدد الجدران (Multi wall nanotube-MWNT). درست هذه المجموعة قوى التفاعل المتبادل قوقعة إلى قوقعة بوصل مناور نانوي بالطبقات القلبية، وسحبها للخارج من القوقعة الخارجية. لاحظت المجموعة قوة احتكاك ضعيفة بين القواقع. ومن ثمّ، سوف ينكمش القلب بسرعة ضمن القوقعة الخارجية نتيجة للتأثيرات المتبادلة من نوع ڤان دِر وولز.[60] حسب زهنغ وزملاؤه[61] أن القلب يمتلك بالفعل طاقة كامنة عليا ودنيا على التوالي عند وضعيتي البثق والإدخال الكاملين. عندما تتحرر هذه القوقعة، فإنها تمر عبر نقطة ذات طاقة كمون دنيا، ومن ثم تنبثق إلى النهاية الأخرى. يتسبب هذا باهتزاز القلب في مدى من GHz منخفض بالنسبة إلى موقع الحد الأدنى.

حسِب كوين وزملاؤه أن تغيُّراً بمقدار 1% في تردد الرنين في أنبوب نانوي وحيد الجدار SWNT يوافق كتلة إضافية بمقدار 800 amu، أو تقريباً كتلة جزيء C_{60}وحيد.[62] استخدم بونشارال وزملاؤه ناتئاً من أنبوب نانوي مرناني لتقدير كتلة جسيم نانوي فيمتوغرام مرتبط.[63] يمكن أن يؤدي منحني انحراف قوة لاخطية لأنابيب نانوية ضمن بعض الشروط إلى استجابة ثنائية الاستقرار. لاحظ يو وزملاؤه أربعة رنينيات وسيطية للنمط الأساسي لأنابيب نانوية من البورون.[64] من الممكن باستثمار رنينيات وسيطية إنتاج محس جزيئي عالي الحساسية.

للسماح بانتشار أجهزة كهذه في أنظمة ذات رقاقة انفرادية يجب تطوير تكنولوجيا التحويل على رقاقة وتقانيات التكامل القابلة للتطبيق. ولكن، التطورات في هذه الاتجاهات قد جرت، وهذا سيسمح أخيراً بانتشار التجهيزات بصفتها *أنظمة نانوية تكاملية*.

Questions أسئلة

ملاحظة: يمكن إيجاد موسطات المواد في الأدبيات المناسبة:

ا ــ ما هو تردد الرنين الأخفض لعارضة Si طولها 1 µm، وعرضها 100 nm، وسماكتها 50 nm؟ ماذا يحصل للتردد إذا جرى تشغيل العارضة من الــ GaAs؟ الــ SiC؟ الألماس؟

2 ــ لمرنان السؤال #1 عامل جودة Q قدره 1000، وأنه مقاد عند الرنين باستخدام قوة تذبذبية بمطال F_0= 10 nN. ما هو مطال الحركة الناتجة؟ ماذا يحصل لمطال الحركة في GaAs؟ الألماس؟ ناقش.

3 ــ اعتبر عارضة الــ Si في السؤال #1. عند أي مطال للاهتزاز تظهر تأثيرات الامتطاط اللاخطية؟ افترض أن بدء السلوك اللاخطي يحصل عندما تساوي قوةُ الامتطاط اللاخطية قوةَ الاستجابة الخطية.

4 ــ اعتبر عارضة الــ Si في السؤال #1. ما القيمة القصوى لــ Q التي سوف تكون دائماً ممكنة لتحقيق حدود معطاة أساسية لتبعثر فونون – فونون، وتبعثر فونون– إلكترون؟

5 ــ اقترح ثلاثة تكنولوجيات متاحة يمكنها أن تسمح بالتموضع و/أو التحكم بنمو مرنانات من أنبوب نانوي كربوني على موقع مسبق التحضير من دارة سليكونية. عدِّد المزايا والمساوئ لكل واحدة؟

6 ــ هل هناك أنظمة نانوية "قاع – أعلى" أخرى غير مواد الأنبوب النانوي الكربوني يمكنها أن تقدم أيضاً فرصة واعدة لتكامل مرنانات ميكانيكية نانوية ذات نوعية عالية وتردد عالٍ؟ ناقش مزاياها ومساوئها بالنسبة إلى مرنانات Si مشغلة سطحياً.

References المراجع

1. S. T. Picraux and P. J. McWhorter, IEEE Spectrum: vol. 25 (1998), p. 24.
2. J. A. Walker, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 10 (2000), R1.
3. L. E. Larson, *IEEE Journal of Solid-State Circuits*: vol. 33 (1998), p. 387.

4. J.-F. Luy and G. E. Ponchak, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*: vol. 46 (1998), p. 569.

5. C. T.-C. Nguyen, Proceedings, 1998 Sensors Expo, San Jose, CA, May 19-21, 1998, pp. 447-455.

6. W. B. Kuhn, N. K. Yanduru, and A. S. Wyszynski, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*: vol. 46 (1998), p. 2577.

7. R. H. Blick, A. Erbe, A. Tilke, and A. Wixforth, Phys Bl: vol. 1 (2000), p. 31.

8. M. L. Roukes, *Physics World*: vol. 14 (2001), p. 25.

9. S. C. Arney and N. C. McDonald, *Journal of Vacuum Science and Technology B*: vol. 6 (1988), p. 341.

10. J. J. Yao, and S. C. Arney, *IEEE/ASME Journal of Microelectromechanical Systems*: vol. 1 (1992), p. 14.

11. A. N. Cleland and M. L. Roukes, *Applied Physics Letters*: vol. 69 (1996), p. 2653.

12. D. W. Carr and H. G. Craighead, 41st Electron, Ion and Photon Beam Technology and Nanofabrication Conference (Dana Point, Calif, 1997).

13. D. W. Carr and H. G. Craighead, *Journal of Vacuum Science and Technology B*: vol. 15 (1997), p. 2760.

14. D. W. Carr, S. Evoy, L. Sekaric, J. M. Parpia, and H. G. Craighead, *Applied Physics Letters*: vol. 75 (1999), p. 920.

15. T. S. Tighe, J. M. Worlock, and M. L. Roukes, *Applied Physics Letters*: vol. 70 (1997), p. 2687.

16. L. Sekaric, D. W. Carr, S. Evoy, J. M. Parpia, and H. G. Craighead, *Sens. Act. A*: vol. 101 (2002), p. 215.

17. D. M. Tanenbaum, A. Olkhovets, and L. Sekaric, *Journal of Vacuum Science and Technology B*: vol. 19 (2001), p. 2829.

18. L. Sekaric, J. M. Parpia, H. G. Craighead, T. Feygelson, B. H. Houston, and J. E. Butler, *Applied Physics Letters*: vol. 81 (2002), p. 4455.

19. y. T. Yang, K. L. Ekinci, X. M. H. Huang, L. M. Schiavone, C. A. Zorman and M. Mehregany, and M. L. Roukes, *Applied Physics Letters*: vol. 78 (2001), p. 162.

20. X. M. H. Huang, c.A. Zorman, M. Mehregany, and M. L. Roukes, *Nature*: vol. 421 (2003), p. 496.

21. G. Genta, *Vibration of Structure and Machines* (Berlin: Springer 1999).

22. H. A. C. Tilmans, M. Elwenspoek, and J. H. J. Fluitman, *Sens. and Actuators A*: vol. 30 (1992), p. 35.

23. A. A. Shabana, *Vibration of Discrete and Continuous Systems* (Berlin: Springer-Verlag 1997).

24. D. W. Carr, “Nanoelectomechanical Resonators,” (Ph.D. Thesis Cornell University 2000).
25. A. A. Shabana, *Theory of Vibration Volume I*. Berlin: Springer-Verlag 1990.
26. S. Evoy, D. W. Carr, L. Sekaric, A. Olkhovets, J. M. Parpia, and H. G. Craighead, *Journal of Applied Physics*: vol. 86 (1999), p. 6072.
27. K. L. Turner, S. A Miller, P. G. Hartwell, N. C. MacDonald, S. H. Strogartz, and S. G. Adams, *Nature*: vol. 396 (1998), p.149.
28. D. W. Carr, S. Evoy, L. Sekaric, A. Olkhovets, J. M. Parpia, and H. G. Craighead, *Applied Physics Letters*: vol. 77 (2000), p. 1545.
29. M. Zalalutdinov, A. Zehnder, A. Olkhovets, S. Turner, L. Sekaric, B. Ilic, D. Czaplewski, J. M. Parpia, and H. G. Craighead, *Applied Physics Letters*: vol. 79 (2001), p. 695.
30. F. R. Blom, S. Bouwstra, M. Elwenspoek, and J. H. J. Fluitman, *Journal of Vacuum Science and Technology B*: vol. 10 (1992), p. 19.
31. A. Olkhovets, S. Evoy, D. W. Carr, J. M. Parpia, and H. G. Craighead, *Journal of Vacuum Science and Technology B*: vol. 18 (2000), p. 3549.
32. K. Wang, A. C. Wong, and C. T. C. Nguyen, *IEEE/ASME Journal of Microelectromechanical Systems*: vol. 9 (2000), p. 347.
33. D. A. Harrington, P. Mohanty, and M. L. Roukes, *Physics B:* vols. 248-288 (2000), p. 2145.
34. R. De Batist, *Internal Friction of Structural Defects in Crystalline Solids* (London: North-Holland Publishing Company, 1972).
35. T. S. Ke, *Metallurgical and Materials Transaction* A 30 (1949), p. 2267.
36. T. S. Ke, *Physical Review*: vol. 71 (1947), p. 553.
37. T. S. Ke, *Physical Review*: vol. 72 (1947), p. 41.
38. V. B. Braginskey, V. P. Mitrofanov, and V. I. Panov, *Systems with Small Dissipation* (Chicago, IL: University of Chicago Press, 1985).
39. D. W. Carr, “Nanoelectomechanical Resonators,” (Ph.D. Thesis Cornell University 2000).
40. B. E. White, and R. O. Pohl, *Physical Review Letters*: vol. 75 (1995), p. 4437.
41. W. A. Zdaniewski, G. E. Rindone, and D. E. Day, *Journal of Materials Science*: vol. 14 (1979), p. 763.
42. J. Yang, T. Ono, and M. Esashi, J. Vac. Sci. Technol. B 19, 551 (2001).
43. J. R. Clark, W.- T. Hsu, and C. T.-C. Nguyen, *International Electron Devices Meeting* (2000), pp. 493-496.
44. J. Yanga, T. Ono, and Masayoshi Esashi, *Journal of Vacuum Science and Technology B*: vol. 19 (2001), p. 551.

45. M. H. Devore, and R. J. Schoelkopf, *Nature*: vol. 406 (2000), p. 1039.
46. H. Grabert, *Physical Review*: vol. 50 (1994), p. 17364.
47. H. Schoeller and G. Schoen, *Physical Review B*: vol. 50 (1994), p. 18436.
48. B. Starkman, T. Henning, T. Claeson, P. Delsing and A. N. Korotkov, *Journal of Applied Physics*: vol. 86 (1999), p. 2132.
49. A. N. Korotkov and M. A. Paalanen, *Applied Physics Letters*: vol. 74 (1999), p. 4052.
50. R. Knobel and A. N. Cleland, *Applied Physics Letters*: vol. 81 (2002), p. 2258.
51. J. S. Aldridge, R. S. Knobel, D. R. Schmidt, C. S. Yung, and A. N. Cleland, SPIE Proceedings 4591, 11 (2001).
52. A. Erbe, R. H. Blick, A. Tilke, A. Kriele and J. P. Kotthaus, *Applied Physics Letters*: vol. 73 (1998), p. 3751.
53. P. G. Datskos and T. Thundat, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*: vol. 2 (2002), p. 369.
54. M. J. Tracey, T. W. Ebbessen, and J. M. Gibson, *Nature*: vol. 381 (1992), p. 678.
55. G. Overney, W. Zhong, and D. Tomanek, *Z. Physic D*: vol. 27 (1993), p. 93.
56. G. H. Gao, T. Cagin, and W. A. Goddard, *Nanotechnology*: vol. 9 (1998), p. 184.
57. B. I. Yakobson, C. J. Brabec, and J. Bernholc, *Physical Review Letters*: vol. 76 (1996), p. 2511.
58. E. Hernandez, C. Goze, P. Bernier, and A. Rubio, *Physical Review Letters*: vol. 80 (1998), p. 4502.
59. X. Zhou, J. J. Zhou, and Z. C. Ou-Yang, *Physical Review* B: vol. 62 (2000), p. 13692.
60. J. Cummings and A. Zettl, Science: vol. 289 (2000), p. 602.
61. Q. Zheng and Q. Jiang, *Physical Review Letters*: vol. 88 (2002), 045503.
62. D. Qian, G. J. Wagner, W. K. Liu, M.-F. Yu, and R. S. Ruoff, *Applied Mechanics Reviews:* vol. 55 (2002), p. 495.
63. P. Poncharal, Z. L. Wang, D. Ugarte, and W. A. de Heer, *Science*: vol. 283 (1999), p.1513.
64. M. F. Yu, G. J. Wagner, R. S. Ruoff, and M. J. Dyer, *Physical Review B*: 66, 073406 (2002).

الفصل السابع عشر

المحسات الميكروميكانيكية

Micromechanical Sensors

ب.ج. داتسكوس، ن.ف. لافريك، و م. ج. سيبنياك(*)

المخبر الوطني لأوك ريدج وجامعة تينيسي، نوكسفيل، تينيسي.

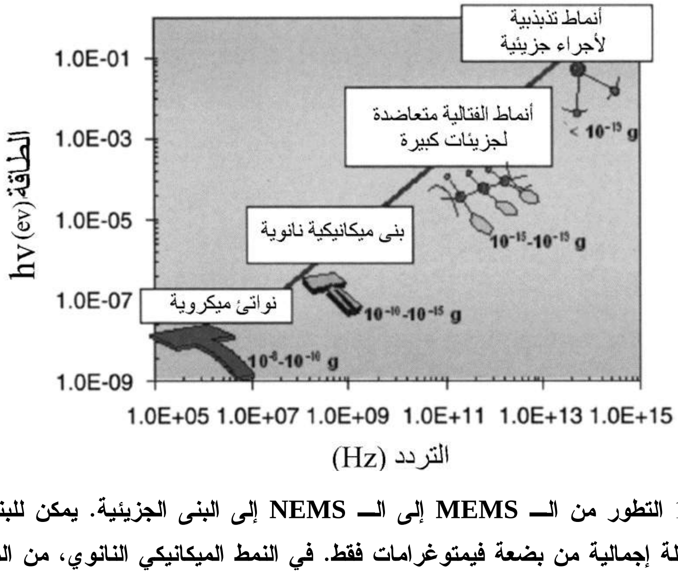
1.17 مقدمة Introduction

خلال العقدين الأخيرين، سهّل التقدم في النظم الكهروميكانيكية الميكروية (Microelectromechanical-MEMS) والكهروميكانيكية النانونية (Nanoelectromechanical-NEMS) تطور محسات مؤسسة على مبادئ تحويل جديدة للطاقة التي تتطلب طاقة ميكانيكية وتعتمد بشكل كبير على الظواهر الميكانيكية. إن وظيفة أجهزة الـ MEMS والـ NEMS مؤسّسة على الحركات الميكانيكية لمكوّناتها، كالعارضات المعلقة بتثبيت أحادي (الناتئات (Cantilevers))، أو العارضات المعلقة بتثبيت مزدوج ("الجسور" (Bridges)) أو الأغشية المعلقة. تشكِّل الناتئات ذات البنى المشابهة للمجسات المستخدمة في مجهرية القوة الذرية (Atomic Force Microscopy-AFM) الجزء الأبسط من الـ MEMS. يمكن أيضاً اعتبارها على أنها لبنات بناء أساسية لإجمالي تنوعات أجهزة الـ MEMS والـ NEMS الأكثر تعقيداً. وفي حين تغطي محولات الـ MEMS والـ NEMS مجموعة كبيرة ومتنوعة من التصاميم، تظهر الأجهزة ذات تشكيلات من نوع ناتئ بسيط جداً بأنها ملائمة بشكل خاص بصفتها محولات لحافزات (Stimuli) فيزيائية، وكيميائية، وحيوية إلى إشارات تقاس بسهولة. ومنذ ظهور مجهرية المجسّ الماسح، فإن تحسين مقاربات التصنيع والتوصيف للنواتئ المجهرية المفيدة بصفتها مجسات كانت موضوع

(*) P. G. Datskos, N. V. Lavrik, and M. J. Sepaniak, Oak Ridge National Laboratory and University of Tennessee, Knoxville, TN.

جهود بحثية مكثفة. يمكن شرح الفائدة العريضة من محولات الـــ MEMS بإمكانياتها التطبيقية في التصوير البصري، وفي الاتصالات، وفي تخزين البيانات. كنتيجة للتقدم الحديث في مجالات عدة مختلفة في العلوم والتكنولوجيا، لم تعد المجسات المتنوعة والمعقدة هي المتاحة فقط لمجهرية المجس الماسح، بل ظهرت عائلة مبتكرة من المحسات الفيزيائية، والكيميائية والحيوية مبنية على تكنولوجيا الناتئ.[1-10]

الفكرة العامة وراء جميع محسات الـــ MEMS أنه يمكن لبعض موسطات المحيط (التي يمكن أن تمثل كينونة فيزيائية، أو كيميائية أو حيوية) أن تؤثر بطريقة ما في مميزات ميكانيكية لمحولات ميكروميكانيكية أو نانوميكانيكية بحيث يمكن لهذا التغير أن يقاس بوسائل إلكترونية، أو بصرية أو أخرى. وبشكل خاص، يمكن للنواتئ المصنعة ميكروياً بالترافق مع وسائل القراءة الاستخراجية (Read-Out) التي لها إمكانية قياس إزاحات من 10^{-12} إلى 10^{-6} أن تعمل بصفتها محسات لإجهادات السطح[17-10]، وللقوى الميكانيكية الفائقة الصغر،[21-18] وللشحنات،[22,23] وللتدفقات الحرارية،[24,25] وللأشعة دون الحمراء[31-27]. وأكثر أهمية، أنه مع اقتراب الأجهزة من المقياس النانوي، نجد أن سلوكها الميكانيكي يبدأ مشابهاً للأنماط الاهتزازية للجزيئات والذرات (الشكل 1.17). يمكن عند مستوى معين من التصغير الميكروي، تخيل المرنانات الميكانيكية النانوية المشابهة لنواتئ ميكروية على أنها جزيئات كبيرة جداً تتفاعل بشكل مسيطر عليه مع الجزيئات المحيطة بها أو مكونات القراءة الاستخراجية (Readout Components).

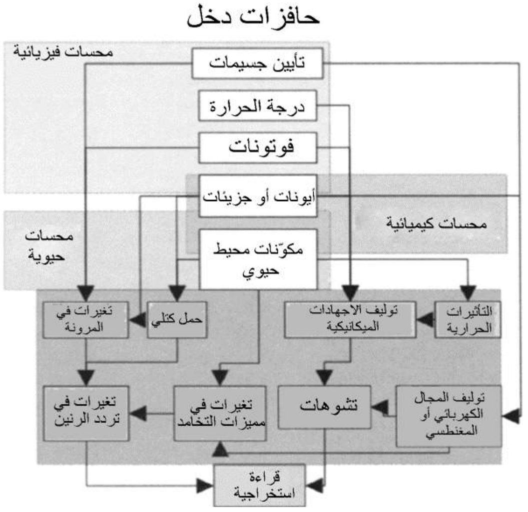


الشكل 1.17 التطور من الـــ MEMS إلى الـــ NEMS إلى البنى الجزيئية. يمكن للبنى النانوية أن يكون لها كتلة إجمالية من بضعة فيمتوغرامات فقط. في النمط الميكانيكي النانوي، من الممكن الوصول إلى ترددات أساسية فائقة الارتفاع مقتربة من ترددات الأنماط الجزيئية الاهتزازية.

يركز هذا الفصل أولاً على محسات الـــ MEMS مع محولات طاقة (Transducers) على شكل نواتئ أو بنى مشابهة (Analogous) مع أشكال أكثر تعقيداً ومع نقطة أو عدة نقاط ارتكاز. سوف نستخدم التعبيرين "ناتئ" و"جسر" خلال نص هذا القسم للدلالة على أجهزة مناظرة، على التوالي، لعارضات معلقة أحادية التثبيت أو ثنائية التثبيت من مختلف الأحجام والأشكال. للتبسيط، سنستخدم بشكل رئيسي التعبير "MEMS"، مع أنه يمكن لتعابير مشتقة، كالـــ NEMS، والأنظمة الكهروميكانيكية–الميكروية–البصرية (Micro-opto-electromechanical systems (MOEMS)، والكهروميكانيكية–الميكروية–الحيوية (Bio-MEMS) أن تبرَّر في هذا المحتوى لتعزيز سمات معيَّنة لبعض المحسات المبنية على محولات ميكروميكانيكية. لقد بُني القسم بشكل كبير على أربعة مظاهر لمحسات الـــ MEMS: (أ) مبادئ التشغيل والنماذج، (ب) قياسات الأداء (Figures of merit)، (ج) التصنيع، و(هـــ) التطبيقات. بما أن الكثير من الـــ MEMS هي في الحقيقة أجهزة متعددة الوجيهات (Multi-Faceted) ويمكن أن تحتوي على عدة أنماط تحويل للطاقة، فإن جزءاً مهماً من العرض سيكرَّس لمبادئ تشغيلها.

2.17 النماذج الميكانيكية Mechanical models

يمكن أن يتطلب تشغيل محسات الـــ MEMS قياسات للانحرافات، وترددات الرنين، وفي بعض الحالات خصائص التخامد (Damping) للمكونات البنيوية المعلقة.



الشكل 2.17 آليات مختلفة لتحويل الطاقة في ناتئ بحيث يمكنها أن تؤمن تحويل حافزات دخل إلى إشارات خرج. يمكن بالاعتماد على التبعية للموسط المقاس عن التشوهات البنيوية أو التغيّرات في تردد الرنين، أن يشار إلى نمط عمل المحس، إما بصفته ساكناً أو رنّاناً. يمكن ربط كل من هذه الأنماط بدوره بحافزات دخل.

إنّ التنوع في آليات تحويل الطاقة التي تؤمّن التحويل الممكن لحافزات دخل إلى إشارات خرج موضح في الشكل 2.17. يمكن بالاعتماد على التبعية للموسط المقاس عن التشوهات البنيوية أو التغيّرات في تردد الرنين، أن يشار إلى نمط عمل المحس، إما بصفته ساكناً أو رنّاناً. يؤكد التعبير "ساكن" (Static) على أن محول الطاقة لا يعرض حركات وظيفية إلا إذا كان هناك من تغير في حافز الدخل (Input stimulus). يمكن ربط كل من هذه الأنماط بدوره بحافزات دخل مختلفة وسيناريوهات تحويل طاقة مختلفة (الشكل 2.17). يمكن للتشوهات في الــ MEMS أن تنتج من قوى خارجية مطبقة على الناتئ (كما في حالة مجسات AFM) أو بإجهادات متأصلة مولدة على سطح الناتئ أو في داخله. إنّ محسات الناتئ التي تعمل في نمط الرنين هي أساساً مذبذبات ميكانيكية، حيث تكون خصائص الرنين متعلقة بالكتلة المعلقة، بالإضافة إلى خواص الوسط المرنة اللزجة (Viscoelastic). مثلاً، ينتج من امتزاز جزيئات المادة المحللة (Analyte molecules) من قبل ناتئ في حالة رنين إلى تخفيض في تردد رنينه نتيجة الازدياد في كتلة المرنان. بالاعتماد على طبيعة حافزات الدخل، يمكن الإشارة إلى محسات الــ MEMS على أنها محسات فيزيائية، أو كيميائية، أو حيوية (الشكل 2.17). ينشأ التنوع في أنماط تحول الطاقة من أن حافز كل نوع يمكن أن يؤثر في حالة ميكانيكية للمحول مباشرة أو ربما يخضع لتحول أو لعدة تحولات قبل أن يتأثر الموسط الميكانيكي المقاس للمحول. مثلاً، يمكن كشف الفوتونات دون الحمراء (IR photons) بقياس الإجهادات الميكانيكية المتولدة في محس الــ MEMS كنتيجة مباشرة لعملية امتصاص الفوتون. إلاّ أنه من الشائع أن يقوم كشف فوتونات IR بكواشف MEMS على تحسس الازدياد في درجة الحرارة المرتبط بامتصاص الفوتون IR. يمكن أيضاً الكشف عن التأثيرات المتبادلة الجزيئية والحيوكيميائية بواسطة محسات MEMS نتيجة التأثيرات الحرارية للتفاعلات الطاردة للحرارة أو لعمليات الامتزاز الجزيئية. تبادلياً، يمكن للأنواع الكيميائية والحيوكيميائية أن تحث استجابات مباشرة ناتجة من تغيرات، من إجهاد السطح أو تأثيرات تحميل الكتلة.

1.2.17 التشوهات الساكنة Static Deformations

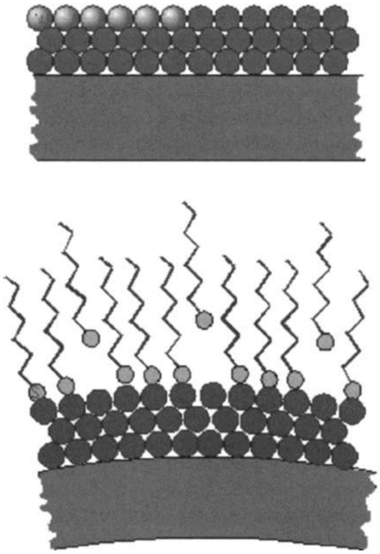
في حال غياب القوى الخارجية من جاذبية، وكهربائية ومغناطيسية، يتعلق التشوه في الناتئ، بشكلٍ غير ملتبسٍ، بتدرج (gradient) الإجهاد الميكانيكي المولد في الجهاز. على سبيل المثال، تخضع النواتئ المصنوعة من طبقتين من مادتين، لهما معاملا تمدد

حراري مختلفان، لتشوه نتيجة التغيرات في درجة الحرارة. إنّ هذا التشوه الناجم عن تدرج الانفعال (Strain gradient) نتيجة لعدم تساوي تمدد الطبقتين، وقد استُخدم بشكل مكثف في مبدأ عمل الترموستات. على سبيل المثال، يوفِّر التقييم النظري للترموستات الثنائي المعدني المنفّذ من قبل تيموشنكو[32] عبارة تحليلية لنصف قطر تقوس اللوحة الثنائية المعدن بدلالة التغير في درجة الحرارة. وحديثاً، جرى استخدام تعديلات متنوعة لهذا النموذج لتوقع الانحرافات المستحثة حرارياً للنواتئ المجهرية الثنائية المعدن.[33،24]

وبتطبيقها على المحسات الكيميائية والحيوية، يسمح الناتىء المؤسس على المسعرية (Calorimetry) بسيناريوهين لتحول الطاقة (الشكل 2.17). الأول، يمكن كشف وجود الأنواع المحلّلة (Analyte species) نتيجة للحرارة المترافقة مع امتزازها في محول الطاقة. ثانياً، يمكن للحرارة الناتجة خلال مجريات عملية كيميائية لاحقة على سطح الناتئ أن تكون خاصية مميزة لوجود المادة المحلّلة. ولكن، يمكن لعمليات الامتزاز الجزيئية وللتفاعلات الكيميائية البينية أن تؤثر أيضاً في الإجهادات الميكانيكية في الألواح الرقيقة مباشرة وباستقلالية أكثر عن التأثيرات الحرارية. لقد عُرِف منذ ستينيات القرن الماضي أن الامتزازات الجزيئية والذرية على سطوح نقية ذرياً من بلّورات إفرادية تميل لتحث تغيرات مهمة في جهد السطح. قبل زمن طويل من ظهور أولى النواتئ بالتشغيل الميكروي، جرى دراسة التغيّرات في إجهادات السطح في هذه الأنظمة بواسطة القياس الدقيق للتشوهات في الألواح الرقيقة نسبياً (لغاية 1 mm). باستخدام هذه الطريقة التي يشار إليها غالباً بتقنية انحناء–العارضة،[35،34،12] درس كوش وزملاؤه[37،36] التغيرّات في إجهاد السطح المستحثة نتيجة امتزاز ذرات تحت الخلاء على سطوح نقية ذرياً. هنالك كذلك صنف آخر من المواد حيث جرت دراسة الامتزاز والإجهادات البينية المستحثة كيميائياً بصورة تقليدية وهي الأنظمة الغروية (Colloidal Systems). تتضمن الأمثلة المهمة على الظواهر الغروية، المترافقة مع تغيرات إجهاد السطح، انتباج الجِل (الهلام) المائي (Hydrogel) بُعيد الإماهة (Hydration) أو تكوُّن طبقات أحادية خافضة للتوتر السطحي عند السطح البيني هواء–ماء.[38] لقد كان للدراسات الأساسية عن الظواهر الميكانيكية الناجمة عن الامتزاز والامتصاص تطبيقات محدودة في المحسات الكيميائية إلى أن أصبح الإنتاج الكبير لمجسات الـــ AFM متاحاً بشكل واسع. مقارنةً بسابقاتها الماكروية، سهّلت بشكل كبير النواتئ الميكروية المقرنة بمستخرج الرافعة البصرية

(Optical lever readout) قياسات الزمن الحقيقي لتغيرات إجهاد السطح في المدى المنخفض $mN\ m^{-1}$.

يجري عادة تعديل الناتئ المراد منه تحسس كيميائي بحيث إن أحد طرفيه هو سلبي نسبياً، بينما يُظهِر الآخر ألفة (Affinity) عالية للمادة المحللة المستهدفَة. ومن ثمّ، يمكن السيطرة على التغيرُّات في إجهاد السطح التفاضلي بصورة أساسية بالتغيّرات في طاقة جيبس الحرة (Gibbs Free Energy) المرتبطة بعمليات الامتزاز (تفاعل السطح) أو بعمليات الامتصاص (تفاعل الطور الكتلي مع الأغشية الرقيقة) على الجهة النشطة. وباستثناء الاهتمام الأساسي بالتحول المباشر من الطاقة الكيميائية إلى الطاقة الميكانيكية، فإنّ هذه الآلية تعني أن محولات الـــ MEMS متوافقة مع العديد من الأطوار الاستجابية (Responsive phases) وبإمكانها العمل في البيئات الغازية والسائلة. وبغية فهم كيف توفِّر طلاءات مختلفة استجابات محسات ناتئ يعمل في نمط الانحناء الساكن، من المفيد اعتبار النماذج الثلاثة المختلفة.



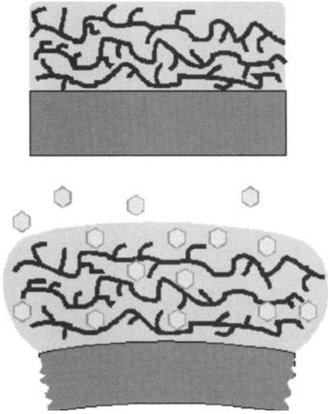
الشكل 3.17 تصوّر تخطيطي لامتزاز كيميائي لجزيئات ثيول من سلسلة – مستقيمة على ناتئ مطلي بالذهب. قاد فائض الطاقة الحرة للسطح البيني عمليات الامتزاز التلقائية التي ترافقت بانخفاض في إجهاد السطح البيني.

النموذج الأول هو الأكثر ملاءمة عندما تكون التفاعلات بين الناتئ ومحيطه هي بمعظمها ظواهر سطحية. كمثال على هذه الوضعية معطى في الشكل 3.17، حيث صُوِّر تخطيطياً الامتزاز الكيميائي لجزيئات ثيول ذات سلسلة مستقيمة على ناتئ مطلي ذهباً. بما

أن عمليات الامتزاز التلقائية مقادة بواسطة الفائض من الطاقة الحرة للسطح البيني، لذلك فهي مترافقة عادة بانخفاض في إجهاد السطح البيني. بكلمات أخرى، تميل السطوح عادة إلى التمدد (انظر الشكل 3.17) كنتيجة للعمليات الامتزازية. يُعرَف هذا النوع من التغير في إجهاد السطح على أنه ضاغط، بالإشارة إلى إمكانية رجوع السطح إلى الحالة الأصلية المضغوطة. كلما كانت الطاقة الحرة السطحية الابتدائية للركيزة أكبر، كلما كانت أكبر إمكانية التغيُّر في إجهاد السطح الناتج من العمليات الامتزازية التلقائية. في الكثير من الحالات، يمكن التوقع بشكل دقيق بالتشوهات المستحثة بالامتزاز لألواح رقيقة باستخدام تعديل في العلاقة المشتقة أساساً من قبل ستوني:[39،40]

$$\frac{1}{R}=\frac{6(1-\upsilon)}{Et^{2}}\delta\sigma \qquad (1.17)$$

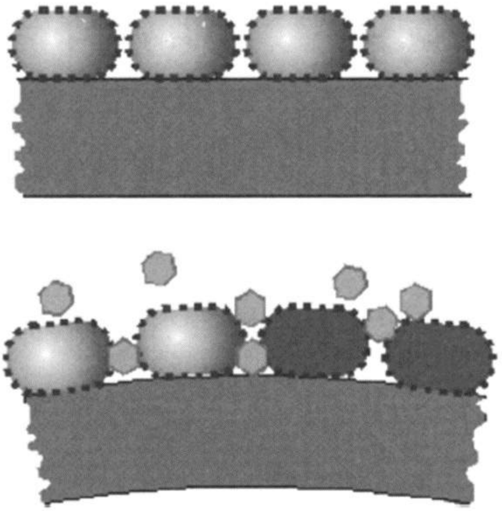
حيث R هو نصف قطر تقوس الناتئ، υ و E هما على التوالي نسبة بواسون ومعامل يونغ للركيزة، t هي سماكة الناتىء، و $\delta\sigma$ هو تفاضل إجهاد السطح. عندما تولَّد إجهادات مستحثة بالامتزاز على سطوح ناعمة مثالية أو ضمن طلاءات رقيقة جداً مقارنةً بالناتئ، فإن التحليل وفقاً للمعادلة 1.17 هو إلى حدٍ ما مباشر. باستخدام المعادلة 1.17، فإن التوقعات لانحناء الناتئ يمكن أن تكون مبنية على التغير في إجهاد السطح المتوقع. بشكل بديل، يمكن تحليل استجابات محسات ناتئ محولة إلى تغيرات في إجهاد السطح على أنها قياس لكفاءة الطلاء بشكل مستقل عن الشكل الهندسي للمحوِّل.



الشكل 4.17 تصوّر تخطيطي لحالة إجهادات مستحثة بمادة محللة، وذلك عندما يُعدَّل سطح الناتئ بطلاء مكون من أكثر من طبقة أحادية نفوذة بالنسبة إلى المادة المحللة. تؤدي التفاعلات المتبادلة بين جزيئات المادة المحللة مع وسط طور الاستجابة إلى انتفاخ الطلاء، ويمكن تكميمها باستخدام مقاربات مستخدمة في علوم الغرويات والبوليمرات.

عندما يُعدَّل ناتئ بطلاء ذي سماكة أكثر بكثير من طبقة أحادية نفوذة (Permeable) بالنسبة إلى المادة المحللة،[42،41] فإن النموذج الثاني للإجهادات التي تستحثها المادة المحللة (الشكل 4.17) يمكن أن يظهر أكثر فائدة. بالأخذ بعين الاعتبار تفاعلات المادة المحللة مع وسط طور الاستجابة، يمكن وصف آلية مهيمنة على انحراف الناتئ بصفتها ناجمة عن تشوه ناتج من انتفاخ للطلاء تستحثه المادة المحللة (الشكل 4.17). يمكن تكميم انتفاخ كهذا باستخدام مقاربات مطوّرة في علوم الغرويات والبوليمرات، أي، بتقييم القوى الجزيئية المؤثرة في الطلاء وبين الطلاء وأنواع المادة المحللة: عموماً، يمكن تغيير قوى التشتيت (Dispersion forces)، والقوى الكهربائية، وقوى التدافع الفراغي (Steric forces)، والقوى التناضحية (Osmotic forces)، وقوى التذاوب (Solvation forces)[38]، المؤثرة داخل الطلاء بواسطة المواد المحللة الممتزة. بالاعتماد على ما إذا كان أكثر ملاءمة وصف استجابة الطور على أنه صلب أو شبيه بالهلام (Gel-like)، فإنه يمكن ربط هذه القوى المتغيِّرة، بالتغيُّرات في الإجهاد أوبتغيُّرات الضغط داخل الطلاء على التوالي.

النموذج الثالث (الشكل 5.17) هو الأكثر صلة بالسطوح البينية البنيوية (متغايرة الخصائص) وبالطلاءات التي جرى التعرف عليها حديثاً على أنها فئة واعدة جداً للأطوار التي تستجيب كيميائياً لمحسات MEMS.[6] يُظهِر العديد من هذه الأطوار البنيوية سلوك الإسفنجيات الجزيئية (Molecuar sponges). تجمع انحرافات النواتىء مع هذه الأطوار والمستحثة من قبل المادة المحللة (الشكل 5.17) بين آليات تفاعلات الوسط، والسطح، وما بين السطوح.[38] يسهل دمج هذه الآليات تحويلاً فعالاً لطاقة التفاعلات مستقبِل–مادة محللة إلى طاقة ميكانيكية لحني الناتئ. وضّحت دراسات حديثة أنه يمكن الحصول على ازديادات لغاية مرتبتي كِبر في استجابات ناتئ عندما تُثبَّت جزيئات مستقبلة على سطوح نانوية البنية (Nanostructured) بدلاً من سطوح ناعمة من الذهب[43–45]. علاوة على ذلك، تقدم أطوار الاستجابة النانوية البنية مقاربة لتزيد بشكل جلي عدد مواقع الترابط لكل ناتئ بدون إعاقة لإمكانية وصولها إلى المادة المحللة. بالرغم من أن انحرافات النواتئ ذات الطلاءات النانوية البنية أو طبقات هلام مائي (Hydrogel) أكثر سماكة لا يمكن توقعها بدقة باستخدام النماذج المشار إليها أعلاه، فإنه يمكن لتقديرات الحد الأعلى للطاقة الميكانيكية الناتجة من أي محول طاقة لناتئ أن تعتمد دائماً ببساطة على انحفاظ الطاقة. هذا الحد الأعلى في الطاقة المتاحة يعطى بحاصل ضرب الطاقة المرافقة لتفاعل ارتباط موقع–مادة محللة بعدد هذه التفاعلات على سطح الناتئ.



الشكل 5.17 تصور تخطيطي لحالة أطوار بنيوية (اسفنجيات جزيئية). تجمع انحرافات نواتئ ذات أطوار بنيوية مستحثة بمواد محللة بين آليات تفاعلات الوسط، والسطح، ومابين السطوح.

2.2.17 اهتزازات حرارية ومقادة خارجياً
Externally driven and thermal oscillations

يمكن معالجة محولات طاقة الناتئ في الهواء أو في الخلاء على أنها مذبذبات ميكانيكية ذات تخامد ضعيف. يمكن ملاحظة سلوكها المرناني باستخدام إثارة بحقول متناوبة كهربائية، أو مغناطيسية أو صوتية. إضافة إلى ذلك، فإنّ المقاسات والكتل الدقيقة للنواتئ المصنعة ميكروياً تجعل منهاعرضة للتأثر بالضجيج المستحث حرارياً، والذي له نفس أصل الحركة البراونية للجسيمات الصغيرة في السوائل. ومن ثمّ، يمكن لمحسات الناتئ أن تعمل في النمط المرناني إما مع إثارة خارجية أو بدونها.

وكقاعدة، تعطي المعادلة 39.17 تقريباً عادلاً لتردد الرنين، f_0، لمرنان ميكانيكي ذي تخامد ضعيف، كتلك التي للناتئ المجهري في الهواء. يمكن ربط الكتلة الفعالة المعلقة بناتئ بإجمالي كتلة الجزء المعلق للعارضة m_b، من خلال العلاقة $m_0=nm_b$، حيث n هو موسط هندسي. وفي حالة ناتئ مستطيل، يكون لــ n قيمة نموذجية 0.24 و يُعطى ثابت النابض بالمعادلة: [46]

$$k = \frac{Ewt^3}{4L^3} \qquad (2.17)$$

حيث E هو معامل المرونة للمادة التي يتكون منها الناتئ وw، t ، L هي على التوالي عرض الناتئ، والسماكة والطول. تبيِّن المعادلة 2.17 أن النواتىء الأطول تميل بشكل واضح ليكون لها ثوابت نابضية أصغر. نتيجة لذلك تكون النواتىء الأطول أكثر حساسية لقياس القوى الخارجية المطبقة وتغيرات الإجهاد البيني. مع ذلك فإنّ النواتئ ذات الجساءة (Stiffness) المنخفضة هي أيضاً عرضةٌ للتأثر بجميع أنواع الضجيج بما فيها الضجيج المستحث بالحرارة. إنّ أي ناتئ في حالة توازن مع محيطه الحراري له مصدر "مدمج" لضجيج حراري أبيض $\Psi_{th}(f)$. يتناسب مطال الاهتزازات الناتجة والمستحثة حرارياً لعارضة ناتئ مع الجذر التربيعي للطاقة الحرارية:

$$\delta_n = \sqrt{\frac{2k_B TB}{\pi k f_0 Q}} \qquad (3.17)$$

هنا، k_B هو ثابت بولتزمان (1.38×10^{-23} J/K)، T هي درجة الحرارة المطلقة (300 K عند درجة حرارة الغرفة)، B عرض نطاق القياس، f_0 هو تردد الرنين للناتئ، وQ عامل الجودة (الذي جرت مناقشته في فصل سابق). كما يُستنتج من المعادلة 3.17، تُوافق جساءة ناتئ منخفضة مقادير أعلى للضجيج الحراري. وكنتيجة للتبادل الديناميكي بين طاقة الناتئ الميكانيكية والطاقة الحرارية للمحيط، فإنّ التردد الفعلي، f، لاهتزازات الناتئ المستحثة حرارياً عند كلّ لحظة يمكن أن تنحرف بشكل ملحوظ عن تردد الرنين، f_0. إنّ مطال تقلبات التردد ، δf_0 الناتجة من التبادل بين الطاقة الميكانيكية والطاقة الحرارية هو:[47]

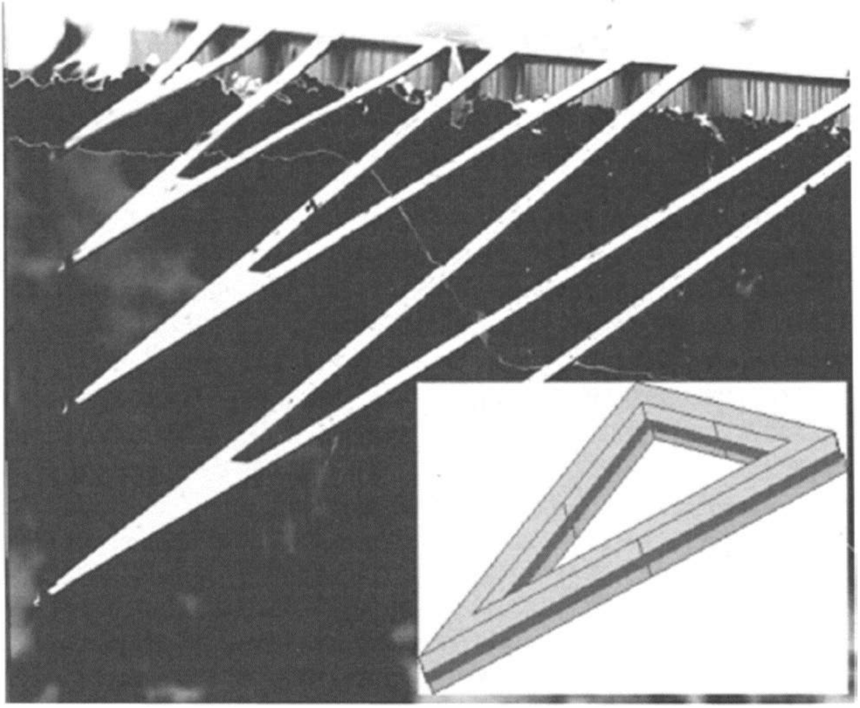
$$\delta f_0 = \frac{1}{A}\sqrt{\frac{2\pi f_0 k_B TB}{kQ}} \qquad (4.17)$$

حيث A هو مطال اهتزازات الناتئ. تتنبّأ المعادلة 4.17 بازدياد في التقلبات المطلقة لتردد الرنين Δf_0 وذلك مع تزايد تردد الرنين f_0. إلاّ أنّ $\Delta f_0/f_0$، تتناقص في حالة التردد العالي للمرنانات.

$$\frac{\Delta f_0}{f_0} = \frac{1}{A}\sqrt{\frac{2\pi k_B TB}{kQf_0}} \qquad (5.17)$$

وعلى الرغم من أن المعادلتين 4.17–5.17 صالحتان لنواتىء مثارة حرارياً، فإنّ بالإمكان أيضاً استعمالهما لتقييم تأثير الضجيج الحراري على عدم استقرارية تردد

النواتئ المقادة خارجياً.[47] وعند تطبيقهما في حالة محسات ناتئ يعمل في نمط الرنين، فإنّ نتيجة مهمة من المعادلتين 4.17–5.17 هي أنه يمكن تخفيض عدم استقرار التردد الناتج من تأثيرات الضجيج الحراري إلى حده الأدنى بقيادة محول الطاقة مع أعلى مطال ممكن.



الشكل 6.17 أمثلة لنواتئ مثلثية نموذجية مستخدمة على أنها مجسات AFM معيارية.

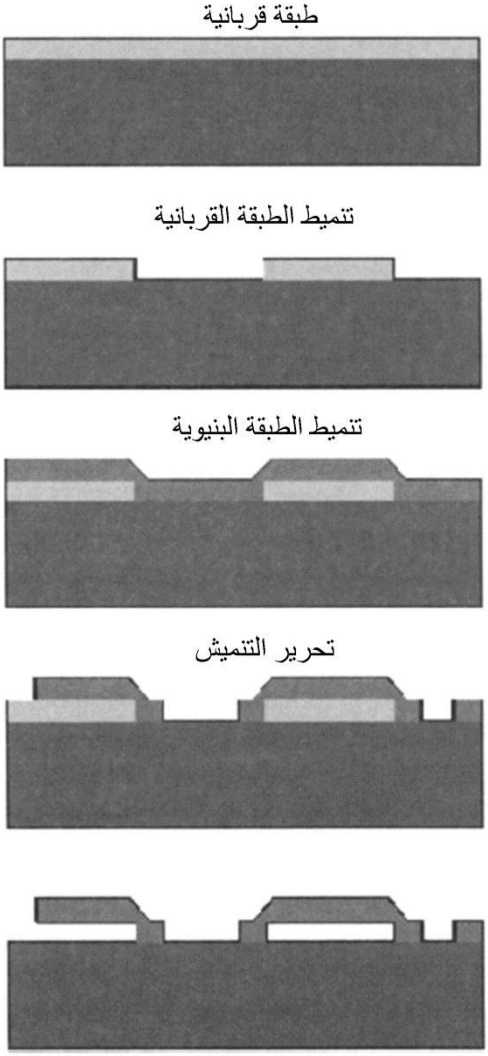
3.17 التصنيع والقراءة الاستخراجية Fabrication and Readout

جرى بشكل مكثف استخدام مجسات الـ AFM المتاحة تجارياً والمصنوعة من السليكون أو من نتريد السليكون في أبحاث حول محسات مبنية على ناتئ.[1-9] في الواقع، إنّ المتطلبات الهندسية والبنيوية الرئيسية لمحولات طاقة الناتئ في تطبيقات المحس مشابهة لتلك المطبقة في الـ AFM. وبصورة مشابهة لنواتئ الـ AFM (الشكل 6.17)، تجري عادة صناعة محولات طاقة الناتئ لمحسات MEMS من السليكون ونتريد السليكون، ويكون لها عادة سماكة بين 0.5 و 5 µm. تتراوح الأطوال النموذجية للنواتىء في تطبيقات الـ AFM والمحس بين 10 إلى 500 µm و توافق تقريباً ثوابت نابضية، على التوالي من 1 إلى $0.01\ Nm^{-1}$. تقوم صناعة مجسات الـ AFM على تدفقات سيرورة

مُثبتة جيداً ومجدية بحيث تؤمن تكلفة منخفضة، وإنتاجاً عالياً، وإعادة استنساخ جيدة للأجهزة الناتجة. ولكن، جرى تصميم نواتئ الـــ AFM وصنِّعت لِتفيَ بعدد من متطلبات تطبيق معين، والتي أصبحت متوفرة جزئياً في حالة محولات طاقة الناتئ لتطبيقات المحس. الأكثر ملاحظة من بين هذه السمات المتوافرة هو وجود رأس حاد على طرف الناتئ وإمكانية وصول الرأس إلى سطح العينة.

عموماً، يتكوّن تصنيع بنية ميكروية معلقة، كمحول طاقة الناتئ، من ترسيب وتنميط وخطوات تنميش تحدِّد، على التوالي، السماكة والقياسات الجانبية ومحيط الناتئ. بشكل خاص، يعتمد غالباً تصنيع بنى معلقة مثل النواتئ والجسور على التشغيل الميكروي الجسيمي لبلورة سليكون وحيدة. تبدأ إحدى تدفقات السيرورة المستخدمة غالباً بترسيب طبقة بنيوية من نتريد السليكون فوق رقاقة بلورة سليكون وحيدة باستخدام سيرورة توضّع الأبخرة كيميائياً المنخفض الضغط (Low pressure chemical vapor deposition-LPCVD). ومع تغيير شروط سيرورة الـــ LPCVD، يمكن تخفيض الإجهاد وتدرج الإجهاد إلى حده الأدنى بحيث إن البنى المعلقة لا تبدي تشوهات واضحة عندما تتحرر. يمكن تحديد أشكال الناتئ بتنميط غشاء نتريد السليكون على السطح العلوي باستخدام الليثوغرافيا الضوئية متبوعة بتنميش الأيون النشط RIE(Reactive ion etch-). يُستخدم التنميط الليثوغرافي الضوئي لنتريد السليكون على السطح السفلي بغية تحديد القناع لتنميشٍ لا متناحٍ لكتلة السليكون. يجري بعدئذ تنميش ركيزة السليكون معمقاً لإنتاج نواتئ قائمة بذاتها. يمكن إنتاج نواتئ سليكونية وحيدة البلورة باستخدام تتالٍ من سيرورات مشابهة باستثناء أن إشابة السليكون أو تقيلية (Epitaxy) طبقة سليكون مشابة تحل مكان ترسيب طبقة نتريد السليكون؛ يؤدي السليكون المشاب -p دور طبقة إيقاف التنميش.[48،49]

وبغية تفادي أي تشغيل جَسيمي، مثل تنميش السليكون في KOH، جرى تطوير سيرورات تصنيع مختلفة لناتئ قائمة على استخدام طبقة قربانية. تعتمد في أكثر الأحيان هذه السيرورات على أكسيد السليكون بصفته مادة للطبقة القربانية.[51،50] إن استخدام الطبقة القربانية في تصنيع أغشية، وجسور ونواتئ من نتريد السليكون موضّح في الشكل 7.17. وفي حين أن استخدام الطبقة القربانية يُدخِل قيوداً إضافية على اختيار المواد، إلا أنه يُمكِّن من تدفقات السيرورة التي هي متوافقة بالكامل مع تكنولوجيا رقاقة نصف الموصل القائم على متمم أكسيد المعدن (Complementary-metal- oxide-semiconductor-CMOS) المعيارية.



الشكل 7.17 إيضاح خطوات تدفق سيرورة مستخدمة في تصنيع أغشية، وجسور ونواتئ من نتريد السليكون. تبدأ هذه السيرورة بترسيب طبقة بنيوية من نتريد السليكون فوق رقاقة من بلورة سليكون وحيدة. يمكن تحديد أشكال الناتئ بتنميط غشاء من نتريد السليكون فوق السطح الأعلى باستخدام الليثوغرافيا الضوئية متبوعة بتنميش أيوني نشط (RIE).

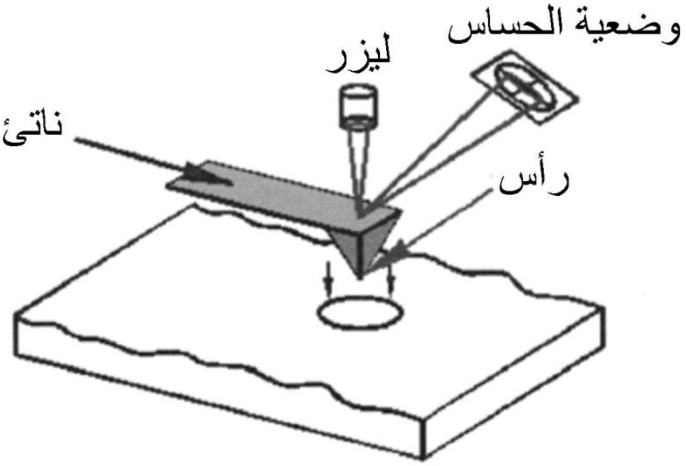
في حالة المحسات الكيميائية والحيوية، توفِّر طلاءات المعادن النبيلة سطوحاً يمكن تعديلها انتقائياً بواسطة متقبلات تركيبية أو حيوية باستخدام مخططات تفاعل ثيول–ذهب.[43،44] لقد وجد أنه يمكن استخدام طلاءات البلاديوم والذهب في محسات الـــ MEMS من أجل تنفيذ نوعية كيميائية تجاه غاز الهيدروجين وبخار الزئبق، على

التوالي.[52،53] تبيَّن أن المركبات البوليميرية والحلقية الضخمة (Macrocyclic) على شكل أغشية سميكة (المترجم: من الأرجح أن تكون رقيقة) من 5 nm إلى 5 µm تؤمن حساسية تجاه مركبات عضوية مختلفة في الطور البخاري[55،54،44،41] إضافة إلى مركبات عضوية[45] وأنواع أيونية في الماء.[56-58]

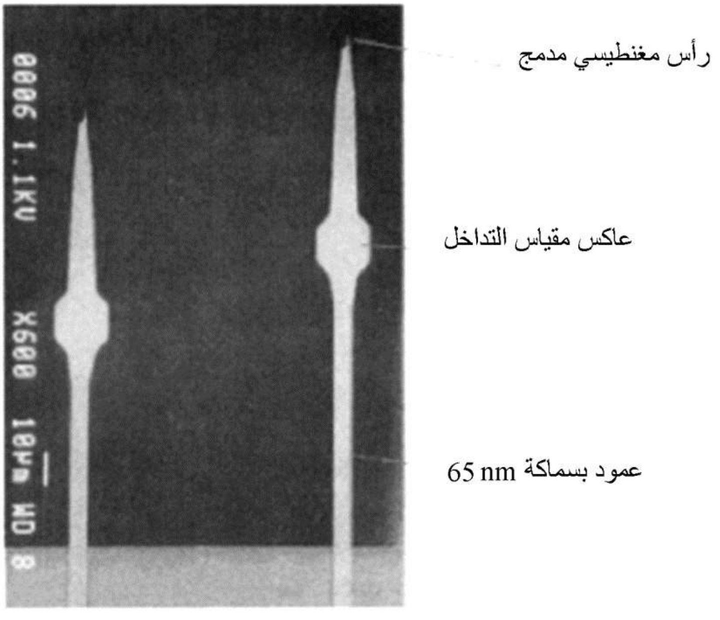
باستخدام الطرائق البصرية، والمقاومة الضغطية (Piezoresistive)، والكهروضغطية (Piezoelectric)، والسعوية، والعبور النفقي الإلكتروني، يمكن قياس التشوهات وانزياحات تردد الرنين لمحوّل طاقة ناتئ بدقة عالية. تتوافق جميع هذه الطرائق في تحويل طاقة الإشارة مع شكل الصفيفة العام. إحدى الميزات الفريدة لمحسات الـــ MEMS هي أن التشوهات وانزياحات تردد الرنين المقاسة في وقت واحدٍ تؤمن معلومات متممة عن التأثيرات المتبادلة بين محولات الطاقة والمحيط (انظر الشكل 2.17).

1.3.17 الطرائق البصرية Optical Methods

من الجدير بالملاحظة أن محسات الناتئ لا ترثُ فقط الميزات الفريدة لمجس الـــ AFM المصنّع ميكروياً، ولكن أيضاً مخطط مستخرج "الرافعة البصرية" (Optical lever) الأنيق الشائع الاستخدام في تجهيزات الـــ AFM الحديثة. تتضمن الطرائقُ البصرية الأكثر استخداماً في قياس انحرافات الناتئ في الـــ AFM انحرافَ الحزمة الضوئية (أيضاً يشار إليها كطريقة "الرافعة البصرية") والتداخل البصري (Optical interferometry). في تقانة انحراف الحزمة البصرية، تجري محرقة ديود ليزري على الطرف الحر للناتئ. يمكن لمخطط التحسس البصري هذا (الشكل 8.17) أن يميِّز تغيُّرات فائقة الصغر في انحناء الناتئ؛ جرى الحديث عن قياسات للانزياحات من رتبة 10^{-14} m. إن الميزات المهمة لطريقة الرافعة البصرية هي غياب التوصيلات الكهربائية للناتئ، والاستجابة الخطية، والبساطة والوثوقية. ومع الاستخدام الواسع لهذه الطريقة في معظم الأعمال على محسات الناتئ، فإن محدودياتها أصبحت معروفة جيداً. مثلاً، يمكن أن تتداخل التغيّرات في الخواص البصرية للوسط المحيط بالناتئ مع إشارة الخرج. يمكن حذف تأثير التغير في دليل الانكسار، وكذلك الأمر لعوامل تداخل أخرى باستخدام أزواج تفاضلية أو صفيفات من النواتئ. ولكنّ تطبيقات محسات ناتئ ذي مستخرج بالرافعة البصرية مقتصرة على تحليل العتمة (Opacity) المنخفضة للأوساط وأيضاً عكارتها (Turbidity) المنخفضة. هناك محدودية أخرى لطريقة الرافعة البصرية مرتبطة بعرض نطاق الـــ PSDs، الذي هو عادة من رتبة عدة مئات الـــ kHz.



الشكل 8.17 القراءة الاستخراجية بالرافعة البصرية الشائعة الاستخدام لقياس انحرافات ناتئ المجسات المصنعة ميكروياً في **AFM**.



الشكل 9.17 نواتئ فائقة الحساسية لمجهرية الرنين المغنطيسي. النواتئ هي حوالي 200 ميكرون طولاً و65 nm سماكةً. جرى استخدام القراءة الاستخراجية التداخلية لقياس انحرافاتها. عند درجات حرارة الهيليوم السائل، سمحت هذه النواتئ بتحسس قوى صغيرة من 3 Attonewtons (3×10^{-18} N) في عرض نطاق من 1 Hz (مستنسخ بإذن من ت. كيني وت. ستووي).

ولما أصبحت متطلبات عرض النطاق العالي أكثر حرجاً في حالة نواتئ أصغر وأكثر جساءة تعمل في النمط الرنيني، فقد جرى استكشاف بدائل للقراءة الاستخراجية بالرافعة البصرية. مثلاً، ينتج من حركة بنية مجهرية، كتلك التي لناتئ مضاء بحزمة ليزر ممحرقة جيداً، تغيراً في التوزيع الفضائي للضوء المتبعثر و/أو المنعكس. يمكن استخدام كاشف ضوئي بسيط وحده أو بالترافق مع حاجز حد سكين لتتبّع هذه التقلبات في الشدة.[59] يمكن تمديد عرض نطاق القراءة الاستخراجية لهذه الطريقة إلى مجال الـــ GHz باستعمال منطقة صغيرة، وانهيار (Avalanche) عالي السرعة لديود ضوئي (Photodiode). تعاني المقاربات المبنية على كاشف ضوئي وحيد وتبعثر الضوء التداخل مع الضوء المحيط، والاستجابة اللاخطية، وكسباً بصرياً يصعب التحكم به. يمكن القيام بقياسات بصرية ذات عرض نطاق عالٍ، أكثر دقة لانحرافات ناتئ باستخدام أشكال تداخلية. تجدر الإشارة، إلى أن التداخل كان أول طريقة بصرية مستخدمة في قياسات انحرافات ناتئ في الـــ AFM. استخدم روغر وزملاؤه قياس التداخل لقياس انحرافات دون النانومتر لنواتئ فائقة الحساسية (انظر الشكل 9.17) مصممة لقياسات قوة فائقة الحساسية، التي في النهاية تسمح بمجهرية الرنين المغنطيسي ذي الغزل المنفرد.[18-20]

2.3.17 الطرائق الكهروضغطية والمقاوم ضغطياً

Piezoresistive and piezoelectric methods

إنّ المقاومية الضغطية (Piezoresistivity) هي ظاهرةُ تغيُّراتِ المقاومة النوعية الكتلية (Bulk resistivity) مع إجهادات مطبقة. إحدى المواد الأكثر شيوعاً التي تبدي آثاراً مقاومِة ضغطياً قوية هي السليكون المشاب (Doped silicon). عندما يتشوّه ناتئ سليكوني ذو منطقة ذات شكل مناسب مشابة، يعكس التغيّر في مقاومة المنطقة المشابة مدى التشوه. يقاس عادة هذا التغيُّر في المقاومة بإدخال الناتئ في جسر وتستون Wheatstone محيَّز dc. تتطلب تقانيات القراءة الاستخراجية الكهروضغطية (Piezoelectric) توضيع مادة كهروضغطية مثل ZnO ، فوق الناتئ. نتيجة الأثر الكهروضغطي، تُستَحثُّ شحنات عابرة (Transient charges) في الطبقة الكهروضغطية عندما يتشوه الناتئ. السيئة الأساسية من القراءة الاستخراجية بواسطة الكهروضغطية والمقاومة الضغطية هي أنها تتطلب توصيلات كهربائية مع الناتئ. وسيئة أخرى تضاف إلى التقنية الكهروضغطية، هي أنه للحصول على إشارات خرج معتبرة يمكن أن يتطلب أن تكون سماكة الغشاء

الكهروضغطي فوق القيم التي توافق الخصائص الميكانيكية المثلى بكثير. إضافة إلى ذلك، فإنّ القراءة الاستخراجية الكهروضغطية غير فعّالة عندما تكون هناك حاجة إلى قياس تغيرات بطيئة في انحرافات ناتئ. بسبب المساوئ التي ذُكرت أعلاه، فإنّ تطبيقات الاستخراج الكهروضغطي في مُحسات الـ MEMS محدودة إلى حد ما.

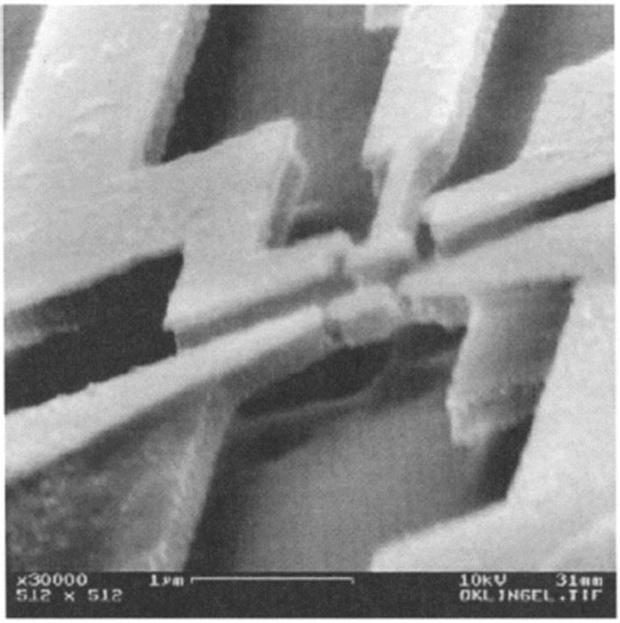
3.3.17 الطريقة السعوية Capacitive method

تعتمد القراءة الاستخراجية السعوية على قياس السعة بين موصِل على ناتئ وموصل آخر مثبت على الركيزة المنفصلة عن الناتئ بفجوة صغيرة. ينتج من التغّيرات في الفجوة والناتجة من تشوهات الناتئ تغيّراتٌ في السعة بين الموصلين. وبما أن السعة لمكثف مستوي تتناسب عكسياً مع المسافة الفاصلة، فإنّ حساسية هذه الطريقة تعتمد على الفجوة الصغيرة جداً بين الناتئ والركيزة. تعاني القراءة الاستخراجية السعوية التداخل مع تغيّرات في ثابت العزل الكهربائي للوسط. وبينما يمكن لمخططات تفاضلية أن تزيل هذا التداخل، فإنّ الأوساط الموصِلة كهربائياً، مثل الكهروليتات، تجعل القراءة الاستخراجية السعوية تحدّياً كبيراً إذا كان ذلك ممكناً بأية حال. إحدى الميزات الأساسية للقراءة الاستخراجية السعوية هي أنه يمكن استخدامها في أجهزة الـ MEMS التكاملية المتوافقة تماماً مع تكنولوجيا CMOS المعيارية. إحدى تعديلات الطرائق السعوية المثيرة للاهتمام هي نظام "الإلكترون المكوكي" (Electron shuttling) الواعد بشكل خاص للـ NMES. مثلاً، أشار بليك وزملاؤه إلى "الجرس الكمومي"[60] (Quantum bell) الذي يتكوَّن من خمس بنى لناتئ مطلي معدنياً ويعمل في مدى التردد الراديوي (الشكل 10.17).

4.17 أداء المحسات الميكروميكانيكية Performance of micromechanical sensors

إنّ ميزة مهمة لمحسات الناتئ الميكروي هي قدرتها على العمل في الفراغ، والغازات، والسوائل. إحدى الميزات المدهشة للمحسات القائمة على الناتئ والعاملة في النمط الرنيني هي أنه يمكن لأربعة موسطات استجابة (تردد الرنين، الطور، المطال، وعامل الجودة Q، والمقاسة في الوقت نفسه) أن تؤمن معلومات متكاملة ومتتامّة عن التأثيرات المتبادلة بين المُحس والمحيط. مع ذلك، تخفِّض تأثيرات التخامد لوسط سائلي من الاستجابة الرنينية لـ MEMS في حالة الرنين. في السوائل الأكثر شيوعاً، كالماء، يكون مطال استجابة الرنين الملحوظة هي تقريباً أقل بمرتبة كِبَر عند المقارنة بالناتئ ذاته

في حالة رنين والعامل في الهواء. من جهة أخرى، لا يتأثر التشغيل في النمط الساكن بخصائص لزوجة الوسط. ومن ثمّ فإنّ محسات الناتئ الميكروي العاملة في النمط الساكن جذابةٌ بشكل خاص بصفتها منصات للاختبارات الحيوكيميائية الميكانيكية النانوية وتطبيقات حيوطبية أخرى. من المتوقّع أنه يمكن للنواتئ المصنعة ميكروياً أن توفر منصة متعددة الاستعمالات لقياسات "في الموقع" وفي الزمن الحقيقي لخواص فيزيائية، وكيميائية، وكيموحيوية للموائع الفيزيولوجية.



الشكل 10.17 "الجرس الكمومي" المصنع والمدروس من قبل بليك وزملاؤه. يعمل هذا الـ NEMS بحدود 30 MHz ويؤمن تحويلاً للإشارة في نظام الإلكترون المكوكي. (من المرجع 60 بإذن من دار النشر Elsevier علوم).

توفر محسات ناتئ استجابة ديناميكية، مع حجم مخفض كثيراً، ودقة عالية، وزيادة في الوثوقية مقارنةً بالمحسات التقليدية. إنها بعض من الأنظمة الميكروميكانيكية الأبسط التي يمكن إنتاجها بكمية كبيرة باستعمال تقانات التشغيل الميكروي التقليدية (Micromachining techniques). يمكن تحقيق كامل ميزات محسات الناتئ بترتيب محولات الناتئ الفردية في صفيفة كبيرة متعددة المحسات متكاملة مع دارات إلكترونية على رقاقة واحدة. ولأنّ الكتل الحرارية النموذجية للنواتئ المصنعة ميكروياً صغيرة جداً، لذلك يمكن تسخينها وتبريدها مع ثابت زمن حراري أقل من الملّيثانية. يعد

ذلك مفيداً لعمليات الامتصاص الجزيئية السريعة الانقلاب ولغايات إعادة التوليد. عموماً، يقدّم منبر الـــ MEMS إمكانية لا مثيل لها في التطوير والإنتاج الكمي لمحسات رخيصة وفائقة الحساسية وملائمة لتحليل سريع لأنواع كيميائية وحيوية كثيرة. يمكن بكل بساطة تصنيع محسات ناتئ مع ازدياد متدرج في الحساسية الكتلية بتخفيض أبعاد محول الطاقة. وبينما يُتوقع أن يؤدي الانتقال من MEMS إلى NEMS إلى كفاءة طاقية أفضل، وأزمنة استجابة أقصر، وازدياد في الحساسية، فإنه يجب ألا يُستخَف بتقدير التحديات في تصنيع NEMS والقراءة الاستخراجية.

تتضمن الجوانب المهمة كثيراً لأي محس الحساسية، والانتقائية، والمقدرة على إعادة التوليد. وبشكل مشابه للأنواع الأخرى التقليدية من المحسات المطورة سابقاً، تعتمد الانتقائية الكيميائية لمحسات MEMS على استخدام أطوار ذات استجابة انتقائية، مثل بعض البوليمرات، أو الطبقات الأحادية المجمعة ذاتياً، أو المستقبلات الحيوية (Biological receptors). يمكن، كما أشير إلى ذلك سابقاً، أن تعمل محسات MEMS بنمطين مختلفين هما الرنيني والساكن بالاعتماد على قياسات تغيرات تردد الرنين والتشوهات المستحثة بالامتزاز بالترتيب. تزداد كفاءة تحويل الطاقة في النمط الساكن عندما تنخفض جساءة الناتئ. ومن ثمّ، يُفضّل استخدام النواتئ الأطول مع ثوابت نابض صغيرة جداً في النمط الساكن. من جهة أخرى، تزداد تدريجياً حساسية النمط الرنيني مع ازدياد تردد التشغيل.

1.4.17 حساسية المقاربة المبنية على تردد الرنين

Sensitivity of the resonance frequency-based approach

بالرغم من أن الإجهادات المستحثة بالامتزاز قد دُرِست بشكل مكثف بصفتها مبدأ لتحويل الطاقة في العديد من محسات الناتئ، إلاّ أن ميزة العمل عند الرنين تكمن في أنه يمكن أن يؤمن تحسساً للكتلة عند مستوى الجزيء الوحيد. يتوقّف تردد الرنين لعارضة ناتئ على شكلها الهندسي وعلى معامل المرونة والكثافة للمادة. بتغيير أبعاد الناتئ، يمكن لتردد رنينه أن يتغيَّر من مئات الـــ Hz إلى بضعة GHz (انظر الشكل 1.17). عند كتلة ناتئ معينة، توافق ثوابتُ النابض العالية تردداتٍ عاليةً للرنين. وعند سماكة ناتئ معينة، يكون للناتئ الأقصر ثابت النابض الأعلى. وبالاعتماد على مادة الناتئ، يمكن تحقيق ترددات رنينية بالـــ GHz، عندما يكون طول الناتئ أقل من بضعة ميكرونات. لذلك فإنّ النواتئ القصيرة جداً ذات الترددات الرنينية العالية واعدة في تمديد حدود التحسس حتى عدة جزيئات.

يمكن التعبير عن تبعية التردد الأساسي (Fundamental frequency) لموسطات الناتىء على النحو:

$$f_0 = \frac{t}{2p(0.98)L^2}\sqrt{\frac{E}{\rho}} \qquad (6.17)$$

حيث ρ هي كثافة مادة الناتئ. يمكن تحديد كتلة المادة الممتزة من تردد الرنين الابتدائي والنهائي ومن الكتلة الابتدائية للناتئ، كما يلي:

$$\frac{f_0^2 - f_1^2}{f_0^2} \approx \frac{\delta m}{m} \qquad (7.17)$$

حيث f_0 و f_1 هما الترددان الابتدائي والنهائي على التوالي وδm وm هما الكتلة الممتزة والكتلة الابتدائية للناتئ، على التوالي. إذا جرى حصر الامتزاز عند الطرف الحر للناتئ يتوجب تعديل المعادلة 7.17 للأخذ بعين الاعتبار الكتلة الفعلية للناتئ.

يمكن تعريف الحساسية الكتلية لمحس ناتئ بالعلاقة:

$$S_m = \lim_{\Delta m \to 0} \frac{1}{f_0}\frac{\Delta f}{\Delta \Gamma} = \frac{1}{f_0}\frac{df}{dm} \qquad (8.17)$$

حيث جرى تعيير $\Delta\Gamma$ وdm بالنسبة إلى مساحة المحس النشطة من الجهاز ($\Delta\Gamma = \delta m/A$، حيث A مساحة الناتئ). إنّ الحساسية، كما يمكن ملاحظتها من المعادلة 8.17، هي التغير الكسري في تردد رنين البنية مع إضافة كتلة للمحس. عند تطبيق هذا التعريف على حالة محس الناتئ، تُعرَّف الحساسية على أنها:

$$S_m = \frac{1}{\rho_a t_a} \times \frac{\Delta f}{f_0} \qquad (9.17)$$

حيث ρ_aوt_a هما على التوالي، كثافة وسماكة الممتز. لاحظ أن تردد الرنين، f_0، لمحس ناتئ يتعلق بكثافة مادته وبسماكته وبطوله وبمرونته.

شكل آخر من قياسات الأداء لمحس ناتئ هو أصغر كتلة يمكن كشفها. مع إعادة كتابة المعادلتين 8.17 و9.17 فإن أقلّ كثافة سطحية للممتز قابلة للكشف يمكن تحديدها بالعلاقة:

$$\Delta\Gamma_{min} = \frac{1}{S_m} \times \frac{\Delta f_{min}}{f} \qquad (10.17)$$

حيث $\Delta\Gamma_{min}$ و Δf_{min} هما على التوالي الحد الأدنى للكثافة السطحية التي يمكن تحسسها والحد الأدنى لتغير التردد الممكن تحسسه.

بتغيير البعد الفيزيائي لناتئ يمكننا زيادة حدود التحسس بعدة مرتبات كِبَر. في حالة تصميم معطى لناتئ، فإن أصغر تغيُّر (الضجيج الحراري محدود) ممكن تحسسه في الكثافة السطحية يعطى بالعلاقة:

$$\Delta\Gamma = 8\sqrt{\frac{2\pi^5 k k_B T B}{f_0^5 Q}} \qquad (11.17)$$

2.4.17 حساسية مقاربة الانحراف السكوني

Sensitivity of the static deflection approach

إنّ انحناء الناتئ المستحث بالامتزاز، كما أشير إليه سابقاً، هو نمط مفضل في عمل الناتئ في السوائل. باستعمال نواتئ رقيقة مصنعة ميكروياً فإنّه يمكن تحويل جملة من القوى الضعيفة ما بين الجزيئات المرتبطة بعمليات امتزاز جزيئي على السطوح إلى إزاحات مقاسة بسهولة. يجب تمييز الإجهادات المستحثة بالامتزاز والمصحوبة بتشوهات عن تأثيرات الوسط الجسيم، مثل التغيرّات في حجم أغشية بوليمرية سميكة، والتي تؤدي أيضاً إلى تشوهات الناتئ. تعطى العلاقة بين إزاحة رأس الناتئ وإجهاد السطح التفاضلي بمعادلة ستونيس (Stoneys) المعدلة:

$$\Delta z = \frac{3l^2(1-\upsilon)}{Et^2}\Delta\sigma \qquad (12.17)$$

وفقاً للمعادلة 12.17، هناك علاقة خطية بين انحناء الناتئ وإجهاد السطح التفاضلي.

باستعمال معادلة شاتْلوورث،[61] يمكن ربط إجهاد السطح، σ، والطاقة الحرة للسطح ، γ، بالعلاقة.

$$\sigma = \gamma + \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\varepsilon}\right) \qquad (13.17)$$

حيث σ هو إجهاد السطح. جرى تعريف انفعال السطح $\partial\varepsilon$ على أنه نسبة التغيُّر في مساحة السطح، $\delta\varepsilon = dA/A$. في العديد من الحالات، يمكن إهمال مساهمة حدّ انفعال السطح، ومن ثمّ يساوي تقريباً التغيُّر في الطاقة الحرة التغيرَ في إجهاد السطح.

5.17 تطبيقات محسات الناتئ

Applications of cantilevers sensors

1.5.17 المواد المحللة ذات الطور الغازي Gas phase analytes

لقد كان الكشف عن أبخرة الزئبق المشار إليه من قبل ثندات وزملائه[52] واحداً من التطبيقات الأولى لمحسات الغاز للنواتئ الميكروسكوبية. لقد وُجِد أن كلاً من ترددات الرنين والانحرافات السكونية لنواتئ مطلية ذهباً قد خضعت لتغيّرات بوجود بخار الزئبق المضاف إلى غاز حامل من النتروجين ($30\ \mu g\ m^{-3}$). عندما تُطلى إحدى جهات النواتئ ذهباً بالكامل، يزداد تردد رنين النواتئ كنتيجة للتعرض إلى أبخرة الزئبق. لقد فُسِّرت هذه النتيجة غير المتوقعة إلى حدٍّ ما بتنافس أثر الزئبق الممتز على ثابت قوة الناتئ وعلى الكتلة المعلقة بالناتئ. لقد جرى استنتاج أن تفاعل الزئبق مع الذهب المطلي أدّى إلى ازدياد تردد رنين الناتئ كنتيجة لازدياد قليل نسبياً في كتلة الناتئ الفعلية، وإلى ازدياد أكثر أهمية في ثابت قوة الناتئ.

لقد جرى نقل استجابات النمط الثنائي (سكوني/ديناميكي) لطلاء الذهب إلى عدة مواد محللة في الطور الغازي، وبخاصة 2–ميركابتوإيثانول 2-mercaptoethanol.[62] في حالة 2–ميركابتوإيثانول، تبيّن أنّ الانحرافات التي تستحثها المادة المحلّلة هي المفضلة لعمل المحس على التغيُّرات في تردد رنين نواتئ الـــ AFM المطلية ذهباً. سمحت قياسات انحرافات الناتئ بتحسس أبخرة ميركابتوإيثانول عند تراكيز أقل من 50 جزءاً لكل مليار (part per billion-ppb). وكان لمنحني المعايرة الذي جرى التوصّل إليه في نمط الانحراف السكوني ميل بمقدار 0.432 nm لكل ppb وذلك في مجال للتراكيز بين 0 ppb إلى 400 ppb .

تعتمد الحساسية والانتقائية العاليتان إلى حدٍّ ما والمُثبتَتان في الأعمال الأولى لمحسات ناتئ على خصائص بعض المعادن المستخدمة كطلاءات نشطة. مثلاً، الذهب معدن خامل جداً كيميائياً، ومع ذلك فنشاطيته عالية جداً نحو الميركابتان (أو الثيولات)، أي المركبات ذات زمرة واحدة أو أكثر من السلفوهيدريل (SH-). إنّ الذوبانية

(Solubility) العالية للهيدروجين في البلاديوم أو السبائك القائمة على البلاديوم هي إحدى الآليات الأخرى القليلة التي تؤدي إلى تفاعل انتقائي لطلاءات معدن مع المواد المحللة في الطور الغازي. جرى لاحقاً استعمال الحساسية الجيدة للنواتيء المطلية بالذهب والبلاديوم تجاه الزئبق والهيدروجين بالترتيب، لتنفيذ وحدة محس مستقلة بحجم كف اليد ذات إبلاغ بقياسات واسعة الطيف عن بعد.[63]

ولأنّ الطلاءات غير العضوية وحدها لا تؤمن الأنماط الانتقائية المطلوبة في العديد من التطبيقات، فإنّ تعديل النواتئ مع طبقات عضوية انتقائية كيميائياً كان موضع دراسات حديثة عديدة. كان محس الرطوبة كما وُصف من قبل ثندات وزملائه أحد محسات الناتئ الأولى بطلاءات عضوية.[64] في هذه الدراسات، جرى طلاء نواتئ AFMمن نتريد السليكون بالجيلاتين، وذلك بجعل أحد أوجه الناتئ يلامس محلول جيلاتين 0.1% في الماء المقطر. عندما جرى تعريض هذا الناتئ المحضر لجوّ من الرطوبة المتزايدة بالتدريج، لوحظ انحرافات للناتئ مترافقة بازدياد في تردد الرنين. يستخدم تصميمٌ آخر لناتئ محس الرطوبة نواتئَ ذات قراءة استخراجية بمقاومة ضغطية مدمجة.[54] يتضمن التصميم بآن معاً نواتئ حساسة للرطوبة، وأخرى مرجعية كجزء من جسر وتستون. كانت النواتئ ذات الطبقات سليكون/ أكسيد السليكون بطول 200 μm، وبعرض 50 μm وبسماكة 1.5 μm مع حساسية انحراف، $\Delta R/R$، بحدود $10^{-6}\ nm^{-1}$. باستخدام زجاج شعري مع مشغل ميكروي، جرى إضافة طلاء للناتئ النشط (الحساس للرطوبة) بسماكة 10 μm من مادة متبلمرة بالضوء (Photoresist). يوفّر انتفاخ طبقة المادة المتبلمرة بالضوء بوجود بخار الماء استجابات المحس التي هي تقريباً متناسبة مع RH% في المجال من 2% إلى 60%. يمكن للناتئ المرجع الذي وفر تعويضاً لدرجة الحرارة أن يُستخدم أيضاً لقياسات درجة الحرارة.[54]

بصورة مشابهة للمحسات الكيميائية المبنية على محولات الطاقة SAW،[65] جرى اقتراح نواتئ مطلية ببوليمرات مختلفة ومتوفرة تجارياً وذلك للتمييز بين المركبات العضوية المتطايرة (Volatile organic components – VOCs) المختلفة في الهواء. أشار لانغ وزملاؤه[1،55] إلى محس متعدد النواتئ، حيث يجري تحصيل الإشارات بطريقة شبه آنية (الزمن – التقابلي المتعدد (Time – Multiplexing) من ثمانية محولات طاقة لنواتئ منفردة، كل منها قد عُدِّل بطلاء مختلف.[66] سمح هذا التصميم للباحثين في نقل مفهوم "الأنف الكيميائي" من مبادئ تحويل الطاقة التقليدية[67] إلى أجهزة نانوميكانيكية مبتكرة. جرى استخدام طلاءات من بولي ميثيل ميتاكريلات (Poly methylmethacrylate –

PMMA)، وكذلك الأمر معدن Pt في بعض من هذه الدراسات بغية إيضاح التنوع في صفيفات الناتئ. باستعمال محس ناتئ مع طلاء PMMA، جرى الحصول على استجابات لسلسلة من الكحولات في كلٍّ من نمطي الرنين والانحراف السكوني. وبالاعتماد على الفروقات في أشكال منحنيات الاستجابة (سواء أكانت تغيرات الانحراف السكوني أو تغيرات تردد الرنين مرسومة بدلالة الزمن)، يمكن التمييز بين أنواع الكحول المختلفة. في هذه الحالة، جرى أساساً ربط الانتقائية الملاحظة مع حقيقة أن الكحول بأوزان جزيئية مختلفة و/ أو ببنى جزيئية مختلفة لها معدلات انتشار مختلفة في طلاء PMMA. لذلك فإن استخدام صفيفة متعددة النواتئ مع طلاءات بوليمرية مختلفة كان الخطوة التالية المنطقية في تطوير "الأنف الكيميائي" بالاعتماد على منصة الناتئ. لقد تبين أن النواتئ المطلية بعدة بوليمرات شائعة ومتوفرة بسهولة، مثل PMMA، والبولي ستايرين، والبولي يوريثان ومزائجها أو بوليمراتها المشتركة تستجيب بشكل مختلف للـــ VOCs المتنوعة.[66] بتطبيق تحليل المكوِّن الأساسي وشبكة العصبونات (Neuron Network) الاصطناعية على أنماط الاستجابات من صفيفات من نواتئ كهذه معدلة بوليمرياً، جرى بنجاح تطبيق مفهوم الأنف الاصطناعي. وبغية ابتكار محسات ناتئ بأنماط انتقائية أكثر تمييزاً بين فئات مختلفة من VOCs، وُجِد أنّ طلاءات معلّق–هلام (sol – gel)، والأغشية المرتبطة تشاركياً أو المبخّرة بدءاً من مستقبلات تركيبية مفيدة[44،43،5]. لقد جرى تكوين أغشية رقيقة من معلّق–هلام على وجه واحد من نواتئ سليكونية بسماكة 600 nm باستعمال محاليل مائية لطلائع سيلان عضوي (Organosilane precursors) وبطرائق الطلي الدوامي.[42] أبدت النواتئ ذات طلاءات معلّق–هلام انحناء قوياً استجابة لأبخرة VOCs قطبية، وبخاصة الإيثانول، في حين كانت الحساسيةُ المعيارية تجاه مكونات أقل قطبية منخفضةً نسبياً.

بالإضافة إلى محسات تستخدم استجابة ناتئ في نمط سكوني أو ديناميكي (رنين) نتيجة الامتزاز (أو الامتصاص) لجزيئات المادة المحلّلة، يمكن لنواتئ ثنائية المادة أن تتحسس تغيّرات في درجة الحرارة الموضعية المترافقة مع تفاعل كيميائي تدخل فيه جزيئات المادة المحلّلة ومحفّزة بحفّاز على سطح الناتئ. إحدى أولى التطبيقات لهذا التحسس نقلها بارنس وزملاؤه.[24] في حالة ناتئ ثنائي المادة قياسيّ AFM مع قراءة استخراجية بواسطة الرافعة البصرية، جرى تقدير حدود التحسس بمقدار 1 pJ من الطاقة الحرارية وباختلاف 10^{-5} K في درجة الحرارة الموضعية.[24] يمكن تحقيق حساسية أعلى بهذه الطريقة باستعمال نواتئ، معدلة من السليكون ونتريد السليكون مع ازدياد في العزل الحراري بين المناطق النشطة (مناطق التحفيز) والقواعد الداعمة ("المبدّدات الحرارية").

على سبيل المثال، لقد أظهرنا في دراساتنا الحديثة أنّ المواد المتحلّلة الموجودة على النواتئ على شكل طلاءات رقيقة (بحدود 100 nm سماكة متوسطة) يمكن تحسسها في نمط مطيافية المسعرية الحرارية (Calorimetric Spectroscopy).[68] و في حين أنّ الأدوات المطيافية المؤسسة على ناتئ قد لا تلبي تعريفات أكثر دقة من المحسات الكيميائية ، إلا أنها تقدّم إمكانية حمل ممتازة مترابطة مع قدرة تفاضلية لمطيافية اهتزازية.

2.5.17 المواد المحللة ذات الطور السائل

Liquid phase analytes

تطلبت الأعمال الأولى حول التحسس الكيميائي في السوائل والمبني على ناتئ وجود نواتئ AFM قياسية ورؤوس AFM للقراءة الاستخراجية. على سبيل المثال، كانت الثيولات الألكيلية (Alkylthiols) المنتهية بزمر كيميائية مختلفة الأكثر استخداماً وبشكل مكثف بصفتها عوامل تعديل لنواتئ مطلية ذهباً. تتطلب إجراءات التعديل الأخرى كيمياء أكسيد السيلان وتأكسد تلقائي لأغشية ألمنيوم مبخرة. عندما جرى تحليل استجابات pH لنواتئ معدّلة بحمض كربوكسيلي، وزمر هيدروكسيلية وأمينية،[47] وُجد ترابط معقول بين منحنيات المعايرة التجريبية والسلوك المتوقع بإضافة بروتون – إزالة بروتون (Deprotonation – protonation) من سطوح الناتئ. تغيّرت استجابات pH المشار إليها في الأدبيات من 15 إلى 50 nm/pH، وذلك وفقاً لمعالجة السطح، ونوع الناتئ ومجال الـــpH.

بعض قياسات الأداء الأكثر إثارة للإعجاب والمبرهنة بمحسات ناتئ هي تلك المتعلقة بتحسس أيونات المعادن الثقيلة. بصورة خاصة، أشار جي وزملاؤه عن تحسس عالي الحساسية والانتقائية إلى أيونات Cs^{+} باستخدام محسّ ناتئ ذي طبقة استجابة مجمعة ذاتياً من نمط التعرّف الجزيئي. كُوِّنت طبقة الاستجابة لهذا المحس باستخدام مركبٍ مستقبِلٍ حديث التركيب يجمع بين الكاليكسارين Calixarene والحلقات الضخمة من التيجات الإيثرية Crown –ether Macrocyles وله زمرة تفاعلية SH – توفر ارتباطه التشاركي بسطوح الذهب. باستخدام محول طاقة ناتئ مع طبقته الاستجابية، يمكن تحسس أيونات Cs^{+} بمجال تراكيز من 10^{-11} إلى 10^{-7} M. عند تعديل محولات الناتئ المطلية ذهباً بطبقة استجابة أحادية أخرى مجمعة ذاتياً من بروميد ثلاثي إيثيل–12–ميركابتو دودوسيل أمونيوم triethyl–12–mercaptododecylammonium bromide، جرى تنفيذ محس لآثار صغيرة جداً من CrO_4^{2-}.[56] وبتوسيع هذا المفهوم جرى أيضاً تنفيذ محس

لمستويات آثار من Ca^{2+} باستخدام محولات طاقة ناتئ معدلة بطبقات استجابة انتقائية مجمعة ذاتياً.[70] لقد وُجد أنّ طبقات أحادية مجمعة ذاتياً من مركب آخر من سلسلة ثيول طويلة تحسّن انتقائية نواتئ مطلية ذهباً تجاه كاتيونات Hg^{2+}. يمكن باستخدام هذه المقاربة تحسس تراكيز من Hg^{2+} أقل من 10^{-11}، بينما لم يكن لكاتيونات أخرى مثل: K^{+}، Na^{+}، Pb^{2+}، Zn^{2+}، Ni^{2+}، Cd^{2+}، Cu^{2+}، Ca^{2+} إلا أثر بسيط أو معدوم على انحرافات الناتئ.

3.5.17 المُحِسات الحيوية Biosensors

استفادت واحدة من المحاولات الأولى لدمج مفهوم المحسّ الحيوي ومحول طاقة الناتئ من ميزة الحساسية المسعرية الفائقة العلو لناتئ ميكروي ثنائي المادة.[5] بتثبيت أنزيم الغلوكوز أوكسيداز على سطح بطول 200 µm من نتريد السليكون المطلي ذهباً، أنشأ ثاندات وزملاؤه محس غلوكوز استجاب لوجود غلوكوز في وسط مائي نتيجة للعمليات الطاردة للحرارة (Exoenergetic) التي يستحثّها الأنزيم.[71] جرى اقتراح طريقة أخرى غير مباشرة من قبل كولتون وزملائه لتحسس أنواع حيوية باستخدام نواتئ مشغّلة ميكروياً.[72] المحس المقترح، هو محس حيوي مضخِّم قوة (Force Amplified Biological Sensor – FABS)، وقد استخدم ناتئ مشغل ميكروياً ضمن مجال مغنطيسي قوي. وبشكل مشابه للعديد من الاختبارات الحيوية التقليدية، مثل اختبار الامتزاز المناعي لأنزيم مرتبط (Enzyme – linked immunosorbent) – ELISE)، فإنّ طريقة الـــ FABs تعتمد على مواد حيوية معنونة، مع ذلك، فقد جرى استخدام حبات مغناطيسية (Magnetic Beads) بدلاً من الأنزيمات أو حوامل الفَلوَرة (Fluophores) بصفتها وسماً. لقد تبيّن أن هناك ميزة مهمة لطريقة FABs على الاختبارات الحيوية الموجودة وهي إمكانيتها في تحسس مقادير ضئيلة للغاية لعينات حيوية مخففة جداً.

حديثاً، وُجّه انتباه كبير لتحويل مختلف التأثيرات الحيوية المتبادلة من النوع مستقبِل– ربيطة (Receptor – Ligand) إلى استجابات ميكانيكية باستخدام ناتئ. استكشف بات وزملاؤه حساسية عالية لمحولات طاقة ناتئ نتيجة تغيرات إجهادية بينية [73] خلال عملهم على محس حيوي لمبيدات عشبية.

بالرغم من الحساسية الممتازة لمحولات طاقة الناتئ وإمكانياتها في التحسس المباشر للتأثيرات المتبادلة مستقبِل – ربيطة، فإن نمط الانحراف السكوني ليس خالياً من الانجرافات الطويلة الأمد وعدم الاستقرار الملازم للأنواع الأخرى من المحسات الحيوية.

بالإضافة إلى الانجرافات المستحثة بدرجة الحرارة، تثبَّت أيضاً أن كلاً من الترابط النوعي والامتزاز غير النوعي لبروتينات على سطوح مختلفة يترافق بتغيرات بطيئة جداً لإجهادات السطح.[74] استخدم مولان وزملاؤه[74] نواتئ مصنعة ميكروياً لقياس تغيرات إجهاد السطح المرافقة لامتزاز غير نوعي للغلوبولين المناعي (Immunoglobulin G (IgG)) و لألبومين مصل بقري (Bovine Serum Albumin-BSA) على سطوح من الذهب. جرى ملاحظة تغيرات إجهاد شد وضغط سطحية بعد امتزاز، على التوالي، لــ IgG و BSA. لقد عُزيَ هذا الاختلاف للتوضيب والتشوه المختلفين لكل بروتين فوق سطح الذهب. بالأخذ بالحسبان الحساسية العالية جداً لانحناء الناتئ نتيجة للربط الحيوي الجزيئي البيّني، اقترح مولان وزملاؤه[4] ناتئاً محساً حيوياً سريرياً – لتمييز الليبوبروتينات (Lipoproteins – LPL) ذات الكثافة المنخفضة وشكلها المؤكسَد (oxLDL).

ثمة نقطة مهمة أخرى في مسيرة تطوير محسات حيوية مبنية على ناتئ هي برهان قابلية تطبيقها في تحليل الــ DNA. أشار فريتز وزملاؤه إلى تهجين منقوص النيوكليويتيدات (Oligonuclotide) الحساس والمسيطر عليها نوعياً باستخدام صفيفات من نواتئ وظيفية[75] وقراءة بصرية لاستخراج انحرافاتها. جرى في هذه الدراسات استخدام صفيفات من نواتئ سليكونية مستطيلة بسماكة 1 μm وطول 500 μm، صُمِّمت خصيصاً وصُنِّعت ميكروياً في مختبر أبحاث IBM زوريخ. سمحت طبقة رقيقة من الذهب المتوضعة على وجه واحد من النواتئ بتثبيت متحكم به لمنقوص نيوكليويتيدات معدّل بزمرة ثيو (Thio-modified oligonucleotides). عندما جرى استخدام منقوص نيوكليويتيد من اثني عشر جزءاً مع درجات مختلفة من التكامل والتتام (Complementarity) في اختبار التهجين، حصل تحسس بشكل واضح لعدم تطابق زوج قاعدي وحيد. إنّ استخدام زوج تفاضلي من محولات طاقة ناتئ، أي أحدهما موظّف و الآخر "غير موظّف" (Blank)، وتحليل الانحرافات التفاضلية قد شكّل تشذيباً مهماً يخفِّض إلى الحد الأدنى التأثيرات المتداخلة لدرجة الحرارة، والاهتزازات الميكانيكية، وتدفق المائع في الخلية، وبالتالي، فهو يوفِّر تفاضلية أكثر وثوقية للاستجابات المرافقة للتفاعلات المتبادلة النوعية الحيوية–الجزيئية.

ضمن شروط تجريبية متحكم بها بدقة (درجة الحرارة، pH، قوة التأين،... إلخ)، يوفِّر محول طاقة ناتئ منفرد سبلاً حساسة للكشف عن تأثيرات متبادلة مختلفة من النمط

الحيوي الجزيئي. مثلاً، نجح ثاندات وزملاؤه في تمييز عدم تطابق نيوكليوتيد وحيد باستخدام محول طاقة ناتئ موضوع في خلية تدفق مستقرة حرارياً.[76] أشارت المجموعة ذاتها من الباحثين[76] إلى تحسس تراكيز فائقة الانخفاض (0.2 ng/ml) من مضاد جيني نوعي للبروستات (Prostate specific antigen) باستخدام خلية مشابهة مستقرة كهروحرارياً تحتوي على محول طاقة ناتئ منفرد.

إنّ البيوتين – ستربتافيدين (Biotin-Streptavidin) هو أيضاً مثال آخر على التأثيرات المتبادلة الحيوية – الجزيئية العالية الألفة والتي جرى التحكم بها باستخدام محولات طاقة ناتئ. استخدم رايتيري وزملاؤه نواتئ نتريد السليكون الموظفة بالبيوتين وقاسوا انحراف استجاباتها في وجود لــ 100 nM من الستربتافيدين.[77] إنّ هذه الاستجابات التي وصلت تقريباً إلى 50 nm شدة خلال 10 دقائق كانت عكوسة بشكل كبير. في حالة الألفة العالية للمفاعيل المتبادلة ستربتافيدين – بيوتين، فإنّ الطبيعة العكوسة للاستجابات غير متوقعة بشكل خاص، وتشير ظاهرياً إلى علاقة غير بديهية بين السطح المغطى بجزيئات ستربتافيدين على سطح الناتئ والتغير المرافق في إجهاد السطح.

6.17 ملخص Summary

يمكن لانحراف الناتئ أو لتغير تردد الرنين المستحثين بالامتزاز أن يُشكِّلا الأساس لمنصة شاملة تقيس في الزمن الحقيقي وفي الموقع الخواص الفيزيائية، والكيميائية، والحيوية الكيميائية. لقد جرى البرهان على وجود عدد كبير من المحسات الفيزيائية، والكيميائية والحيوية الكيميائية القائمة على ناتئ مشغّل ميكروياً. ولأن انحناء الناتئ وتردد الرنين يمكن قياسهما في الوقت نفسه، فإنّ المحسات يمكن أن تؤسّس على انزياحات تردد الرنين و/أو انحناء الناتئ المستحثين بالامتزاز. يمكن قياس انزياحات تردد الرنين وانحناء الناتئ بدقة عالية جداً باستخدام تقانيات قراءة استخراجية مختلفة[78] مثل انحراف الحزمة البصرية، والتغيّرات في المقاومة النوعية الضغطية، والسعة، والخواص الكهروضغطية.

ومع المزيد من التطورات في تكنولوجيا صناعة البنى الميكانيكية النانوية المقاس، نتصوّر كماً هائلاً من التطبيقات الجديدة حيث يمكن لهذه الأنظمة أن تؤدي دوراً مهماً. ومع اقتراب تردد هذه الأجهزة من الــ GHz أو حتى تتخطاه، ستكون هذه الأجهزة النانوية الميكانيكية في ذات المجال من الزمن والتردد المخصص الآن فقط للأجهزة الإلكترونية.

إنّ القراءة الاستخراجية الفعالة للنواتئ النانوية هي إحدى المشاكل المهمة جداً التي تحتاج إلى معالجة، ليس فقط بسبب الحجم الصغير ولكن أيضاً للكثافة العالية من الصفيفات. لا تستجيب التقنيات التقليدية لقياس تردد الرنين، مثل انحراف الحزمة البصرية، عندما تُطبّق على نواتئ نانوية ذات تشغيل ميكروي. على سبيل المثال، عند انحراف الحزمة البصرية، تُقاس حركة الناتئ بانعكاس ديود ليزري عن النهاية الحرة لناتئ إلى كاشف حساس للموضع. إنّ مواطن الضعف في التقانات البصرية تعود بكل بساطة إلى فقدان الانعكاس الكافي (أو المتبعثر) للإشارة البصرية عن عارضة الناتئ. إنّ انحراف الحزمة البصرية حساس للغاية عندما يُستخدم مع نواتئ بطول بين 50 µm وبضع مئات من الميكرومترات، في حين أنّ تحويل إشارة انتقال الإلكترونات حساس جداً لنواتئ بطول بين مئات النانومترات وبضعة ميكرونات.

تشكِّل قابلية تطبيق تحول طاقة إشارة انتقال الإلكترونات على الأوساط المائية تحدّياً كبيراً. إذ يمكن لوجود أيونات نشطة كهربائياً أن تتسبب بتيار تسرب فاراداي كبير يفوق إشارة انتقال الإلكترونات. إلا أنه يمكن تخفيض تيار التسرب بشكل كبير باستخدام عزل ملائم، وتخفيض جهد التحيز، وتخفيض عدد حاملات الشحنة في المحلول. يمكن لهذه التقانة أن تُطبق على محسات حيوية تستطيع أن تعمل في جو رطب.

أسئلة Questions

1- قدِّر إزاحتي التردد لمحسَّين ميكانيكيين ميكرويين وثقاليين (Gravimetric) يرنان عند 10 kHz و1 MHz نتيجة امتزاز ممتز ذي كتلة فعالة تساوي 1% من الكتلة المعلقة الابتدائية.

2- يُستخدم ناتئ من السليكون مطلي ذهباً على أنّه محس لدرجة الحرارة. قدِّر إزاحة رأس الناتئ لتغير 1 K في درجة الحرارة إذا كانت سماكة الناتئ وطوله 1 mm و500 mm على التوالي، وأن سماكة طلاء الذهب هي 100 nm. علماً أنّ معاملي التمدد الحراري للذهب والسليكون هما على التوالي: $1.4x10^{-5}\ K^{-1}$ و$2.6x10^{-6}\ K^{-1}$، ومعاملي يونغ للذهب والسليكون هما على التوالي 77 و156 Gpa.

3- أربعة نواتئ مختلفة ومستطيلة من السليكون ذات طول 100 mm وسماكة 0.5 mm وقد طُليت بـ 500 nm، من الذهب، والسليكون، ونتريد السليكون والألمنيوم على الترتيب. صف ماذا يحصل لتردد رنين الناتئ في كل حالة (ازدياد، أو تناقص، أو لا تغيير).

4- قدِّر مطال الاهتزازات التلقائية لناتئ عند 300 K ضمن نطاق 1 Hz بعيداً عن رنينه، آخذاً بعين الاعتبار موسطات الناتئ التالية:

- ثابت نابض الناتئ $k = 0.01\ Nm^{-1}$
- $Q = 100$
- تردد الرنين $f_0 = 1\ MHz$

Referances المراجع

1. R. Berger, C. Gerber, H. P. Lang, and J. K. Gimzewski, *Microelectronic Engin.*: vol. 35 (1997), p. 373.

2. E. A. Wachter and T. Thundat, *Review of Scientific Instruments*: vol. 66 (1995), p. 3662.

3. H. L. Tuller and R. Mlcak, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*: vol. 3 (1998), p. 501

4. A. M. Moulin, S. J. O'Shea, and M. E. WeIland, *Ultramicroscopy*: vol. 82 (2000), p. 23.

5. P. G. Datskos, M. J. Sepaniak, C. A. Tipple, and N. Lavrik, *Sensors and Actuators B*: vol. 76 (2001), p. 393.

6. M. Sepaniak, P. Datskos, N. Lavrik, and C. Tipple, *Analytical Chemistry*: vol. 74, (2002), p. 568A.

7. T. Thundat, P. I. Aden, and R. J. Warmack, *Miniature and Microscale Heat Engines*: vol. 1 (1997), p. 185.

8. H. G. Craighead, *Science*: vol. 290 (2000), p. 1532.

9. R. D. Pereira, *Biochemical Pharmacology*: vol. 62 (2001), p. 975.

10. H. J. Butt, *Journal of Colloid and Interface Science*: vol. 180 (1996), p. 251

11. J. Samuel, C. J. Brinker, L. J. D. Frink, and F. van Swol, *Langmuir*: vol. 14 (1998), p. 2602.

12. L. J. D. Frink and F. van Swol, *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*: vol. 162 (2000), p. 25.

13. R. Berger, E. Delamarche, H. P. Lang, C. Gerber, J. K. Gimzewski, E. Meyer, and H. J. Guntherodt, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*: vol. 66, S 55 (1998).

14. J. E. Sader, *Journal of Applied Physics*: vol. 91 (2002), p. 9354.

15. J. E. Sader, *Journal of Applied Physics*: vol. 89 (2001), p. 2911.

16. M. Godin, V. Tabard-Cossa, P. Grutter, and P. Williams, *Applied Physics Letters*: vol. 79 (2001), p. 551.

17. R. Raiteri, H. J. Butt, and M. Grattarola, *Electrochimica Acta*: vol. 46 (2000), p. 157.

18. K. J. Bruland, J. L. Garbini, W. M. Dougherty, and J. A. Sidles, *Journal of Applied Physics*: vol. 83 (1998), p. 3972.

19. D. Rugar, C. S. Yannoni, and J. A. Sidles, *Nature*: vol. 360 (1992), p. 563.

20. H. J. Mamin and D. Rugar, *Applied Physics Letters*: vol. 79 (2001), p. 3358.

21. P. Streckeisen, S. Rast, C. Wattinger, E. Meyer, P. Vettiger, C. Gerber, and H. J. Guntherodt, *Applied Physics A: Materials Science and Processing* :vol. 66, S341 (1998).

22. A. N. Cleland and M. L. Roukes, *Nature*: vol. 392 (1998), p. 160.

23. A. C. Stephan, T. Gaulden, A. D. Brown, M. Smith, L. F. Miller, and T. Thundat, *Review of Scientific Instruments*: vol. 73 (2002), p. 36.

24. J. R. Barnes, R. J. Stephenson, M. E. WeIland, C. Gerber, and J. K. Gimzewski, *Nature*: vol. 372 (1994), p. 79.

25. R. Berger, C. Gerber, J. K. Gimzewski, E. Meyer, and H. J. Guntherodt, *Applied Physics Letters*: vol. 69 (1996), p. 40.

26. R. Berger, H. P. Lang, C. Gerber, J. K. Gimzewski, J. H. Fabian, L. Scandella, E. Meyer, and H. J. Guntherodt, *Chemical Physics Letters*: vol. 294 (1998), p. 363.

27. P. G. Datskos, S. Rajic, M. J. Sepaniak, N. Lavrik, C. A. Tipple, L. R. Senesac, and I. Datskou, *Journal of Vacuum Science and Technology B*: vol. 19 (2001), p. 1173.

28. P. I. Aden, P. G. Datskos, T. Thundat, and R. J. Warmack, *Applied Physics Letters*: vol. 69 (1996), p. 3277.

29. E. A. Wachter, T. Thundat, P. I. Aden, R. J. Warmack, P. G. Datskos, and S. L. Sharp, *Review of Scientific Instruments*: vol. 67, 3434 (1996).

30. P. G. Datskos, S. Rajic, and I. Datskou, *Ultramicroscopy*: vol. 82 (2000), p. 49.

31. T. Perazzo, M. Mao, O. Kwon, A. Majumdar, J. B. Varesi, and P. Norton, *Applied Physics Letters*: vol. 74 (1999), p. 3567.

32. S. P. Timoshenko, "Analysis of Bi-metal Thermostats," *Journal of the Optical Society of America*: vol. 11 (1925), p. 233.

33. A. M. Moulin, R. J. Stephenson, and M. E. Welland, *Journal of Vacuum Science and Technology B*: vol. 15 (1997), p. 590.

34. R. E. Martinez, W. M. Augustyniak, and J. A. Golovchenko, *Physical Review Letters*: vol. 64 (1990), p. 1035.

35. H. Ibach, *Journal of Vacuum Science and Technology: A-Vacuum Surfaces and Films*: vol. 12 (1994), p. 2240.

36. R. Koch, *Journal of Physics-Condensed Matter*: vol. 6 (1994), p. 9519.

37. R. Koch, *Applied Physics a-Materials Science and Processing*: vol. 69 (1999), p. 529.

38. J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces* (San Diego: Academic Press, 1991).

39. G. G. Stoney, *Proceedings of the Royal Society of London* A 82, 172 (1909).

40. F. J. von Preissig, *Journal of Applied Physics*: vol. 66 (1989), p. 4262.

41. T. A. Betts, C. A. Tipple, M. J. Sepaniak, and P. G. Datskos, *Analytica Chimica Acta*: vol. 422 (2000), p. 89.

42. B. C. Fagan, C. A. Tipple, Z. L. Xue, M. J. Sepaniak, and P. G. Datskos, *Talanta*: vol. 53 (2000), p. 599.

43. N. V. Lavrik, C. A. Tipple, M. J. Sepaniak, and P. G. Datskos, *Biomedical Microdevices*: vol. 3 (2001), p. 33.

44. N. V. Lavrik, C. A. Tipple, M. J. Sepaniak, and P. G. Datskos, *Chemical Physics Letters*: vol. 336 (2001), p. 371.

45. C. A. Tipple, N. V. Lavrik, M. Culha, J. Headrick, P. Datskos, and M. J. Sepaniak, *Analytical Chemistry*: vol. 74 (2002), p. 3118.

46. D. Sarid, *Scanning Force Microscopy* (New York: Oxford University Press, 1991).

47. T. R. Albrecht, P. Grutter, D. Home, and D. Rugar, *Journal of Applied Physics*: vol. 69 (1991), p. 668.

48. A. J. Steckl, H. C. Mogul, and S. Mogren, *Applied Physics Letters*: vol. 60 (1992), p. 1833.

49. J. Brugger, G. Beljakovic, M. Despont, N. F. deRooij, and P. Vettiger, *Microelectronic Engineering*: vol. 35 (1997), p. 401.

50. J. Buhler, F. P. Steiner, and H. Baltes, *Journal of Micromechanics and Microengineering* 7, R1 (1997).

51. Y. Zhao, M. Y. Mao, R. Horowitz, A. Majumdar, J. Varesi, P. Norton, and J. Kitching, *Journal of Microelectromechanical Systems*: vol. 11 (2002), p. 136.

52. T. Thundat, E. A. Wachter, S. L. Sharp, and R. J. Warmack, *Applied Physics Letters*: vol. 66 (1995), p. 1695.

53. Z. Y. Hu, T. Thundat, and R. J. Warmack, *Journal of Applied Physics*: vol. 90, 427 (2001).

54. A. Boisen, J. Thaysen, H. Jensenius, and O. Hansen, *Ultramicroscop*y: vol. 82 (2000), p. 11.

55. M. K. Baller, H. P. Lang, J. Fritz, C. Gerber, J. K. Gimzewski, U. Drechsler, H. Rothuizen, M. Despont, P. Vettiger, F. M. Battiston, J. P. Ramseyer, P. Fomaro, E. Meyer, and H. J. Guntherodt, *Ultramicroscopy*: vol. 82 (2000), p. 1.

56. H. F. Ji, T. Thundat, R. Dabestani, G. M. Brown, P. F. Britt, and P. V. Bonnesen, *Analytical Chemistry*: vol. 73 (2001), p. 1572

57. H. F. Ji, K. M. Hansen, Z. Hu, and T. Thundat, *Sensors and Actuators B Chemical* vol. 72 (2001), p. 233.

58. X. H. Xu, T. G. Thundat, G. M. Brown, and H. F. Ji, *Analytical Chemistry*: vol. 74, (2002), p. 3611.

59. D. W. Carr, S. Evoy, L. Sekaric, H. G. Craighead, and J. M. Parpia, *Applied Physics Letters*: vol. 75 (1999), p. 920.

60. A. Erbe and R. H. Blick, *Physica B* 272 (1999), p. 575.

61. R. Shuttleworth, *Proceedings of the Physical Society of London* 63A, 444 (1950).

62. P. G. Datskos and J. Sauers, *Sensors and Actuators B Chemical*: vol. 61 (1999), p. 75.

63. C. L. Britton, R. L. Jones, P. J. Oden, Z. Hu, R. J. Warmack, S. F. Smith, W. L. Bryan, and J. M. Rochelle, *Ultramicroscopy*: vol. 82 (2000), p. 17.

64. T. Thundat, G. Y. Chen, R. J. Warmack, D. P. Allison, and E. A. Wachter, *Analytical Chemistry*: vol. 67 (1995), p. 519.

65. J. W. Grate, 1995.

66. H. P. Lang, R. Berger, F. Battiston, J. P. Ramseyer, E. Meyer, C. Andreoli, J. Brugger, P. Vettiger, M. Despont, T. Mezzacasa, L. Scandella, H. J. Guntherodt, C. Gerber, and J. K. Gimzewski, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*: vol. 66, S 61 (1998).

67. J. Janata, M. Josowicz, and D. M. Devaney, Chemical Sensors, *Analytical Chemistry*: vol. 66, R207 (1994).

68. E. T. Arakawa, N. V. Lavrik, and P. G. Datskos, *Applied Optics* (in press).

69. H. F. Ji, E. Finot, R. Dabestani, T. Thundat, G. M. Brown, and P. F. Britt, *Chemical Communications*: vol. 6 (2000), p. 457.

70. S. Cherian, A. Mehta, and T. Thundat, *Langmuir*: vol. 18 (2002), p. 6935.

71. A. Subramanian, P. J. Oden, S. J. Kennel, K. B. Jacobson, R. J. Warmack, T. Thundat, and M. J. Doktycz, *Applied. Physics Letters*: vol. 81 (2002), p. 385.

72. D. R. Baselt, G. U. Lee, K. M. Hansen, L. A. Chrisey, and R. J. Colton, *Proceedings of* the *IEEE*: vol. 85, 672 (1997), p. 672.

73. R. Raiteri, G. Nelles, H. J. Butt, W. Knoll, and P. Skladal, *Sensors and Actuators B Chemical*: vol. 61 (1999), p. 213.

74. A. M. Moulin, S. J. O'Shea, R. A. Badley, P. Doyle, and M. E. Welland, *Langmuir*: vol. 15 (1999), p. 8776.

75. J. Fritz, M. K. Baller, H. P. Lang, H. Rothuizen, P. Vettiger, E. Meyer, H. J. Guntherodt, C. Gerber, and J. K. Gimzewski, *Science*: vol. 288 (2000), p. 316.

76. G. H. Wu, R. H. Datar, K. M. Hansen, T. Thundat, R. J. Cote, and A. Majumdar, *Nature Biotechnology*: vol. 19 (2001), p. 856.

77. R. Raiteri, M. Grattarola, H. J. Butt, and P. Skladal, *Sensors and Actuators B Chemical*: vol. 79 (2001), p.115.

VI

البصريات الإلكترونية النانوية المقياس

Nanoscale Optoelectronics

الفصل الثامن عشر

الأنظمة البصرية الإلكترونية المحصورة – كمومياً

Quantum – Confined Optoelectronic Systems

سايمون فافارد(*)

شركة تقانات سيريوم، أوتاوا، أونتاريو – كندا.

يناقش هذا الفصل بنى نصف موصلة محصورة–كمومياً ودورها في الأنظمة البصرية الإلكترونية، مع التركيز على البنى النانوية للنقطة الكمومية (Quantum dot). نبدأ أولاً بعرض لأجهزة بصرية إلكترونية كمومية في أكثر النظم التقيلية (Epitaxial) التقليدية، مفتتحين ذلك بمناقشة مختصرة لليزرات نصف موصلة وأجهزة أخرى، ويصف وقع وميزات الحصر الكمومي (Quantum confinement) لهذه الأجهزة. بعدها يركّز الفصل على علوم وتقانة النقاط الكمومية والأجهزة ذات الصلة، وبخاصة نمو غوسترانسكي – كرانستانوف، والتجميع الذاتي للنقاط الكمومية، وهندسة النقاط الكمومية. ثُم نختتم مع التحديات والمستقبل المتوقع للأجهزة البصرية الإلكترونية ذات النقاط الكمومية.

1.18 مقدمة Introduction

لقد كان كلٌّ من التحكم البعدي (Dimensional control)، والنعومة، وانتظام الأغشية التقيُّلية أحجار الزاوية في تطور البنى الكمومية الثنائية الأبعاد. لقد مكَّنت من هندسة العديد من البنى الكمومية و أجهزة تشمل بنى آبار كمومية ذات بنى متغايرة

(*) Simo Fafard, Cyrium Technologies Inc., Ottawa, Ontario, Canada.

(Heterostructures)، وحركية (Mobility) عالية لغاز إلكترونات ثنائي الأبعاد، وأجهزة نفقية–مرنانة. غيَّرت هذه الأجهزة نمط حياتنا اليومية بسبب الاستعمال الشائع لأنظمة الاتصال وللتقانات البصرية الإلكترونية التي نستعملها استعمالاً منتظماً (على سبيل المثال، سواقات/مسجلات CD و DVD).

1.18.أ حصر الحاملة الثنائي الأبعاد

Two-Dimensional Carrier Confinement

لقد كان استعمال الألياف البصرية (Optical fibers) في حمل المعلومات بمثابة ثورة في عالم الاتصالات من بُعد (Telecommunication). ولقد سجلت السنوات العشر الأخيرة توليد عدد هائل من التطورات التقانية. تُنقل الآن البيتات البصرية بمعدل 10 Gbit/s أو أعلى بين الأبنية (شبكات الشركات ، وشبكات مناطق التخزين)، داخل المدينة (الشبكات الحضرية)، والمدن والقارات (الشبكات البعيدة المدى (Long Haul Networks) وتلك ذات البعد الفائق). يعتمد توجيه (Guiding) الإشارات الضوئية في الألياف البصرية على حصر (Confinement) الفوتونات في مواد من الزجاج مع اختلاف في معامل الانكسار بين القلب والمادة المحيطة به؛ أي حصر الفوتونات في مواد سلبية. وبالمثل، تؤسَّس الأجهزة، التي تُستعمل في توليد الإشارات الضوئية (مرسلات الديود الليزري)، والأجهزة التي تتحسسها (المستقبلات المحسة للضوء)، على حصر الإلكترونات والثقوب في مواد نصف موصلة لها نطاقات فجوة مختلفة؛ أي حصر الإلكترونات في مواد نشطة. يفرض تشتت (Dispersion) السيليكا في الألياف بعض القيود على عرض الخط الطيفي لليزرات نصف الموصلة التي يمكن استعمالها في نشر البيتات على مسافات طويلة، وتكون سماحيات (Tolerances) التشتت صارمة (Stringer) بوجه خاص مع ارتفاع معدل تدفق البيانات. كذلك، يؤثر اختيار التعديل المباشر أو التعديل الخارجي في سقسقة (Chirp) الديودات الليزرية، ومن ثَمّ على المسافة التي يمكن أن تقطعها المعلومات قبل أن تصبح إعادة توليد الإشارات ضرورية. كذلك، يصبح استقرار درجة حرارة المادة أساسياً مع السعي إلى تكثيف المزج التقابلي المتعدد لتقسيم الطول الموجي (Wavelength division multiplexing-WDM)، وخصوصاً في حالة فواصل أقنية من 50 GHz أو 25 GHz في النطاق-C (1529 nm – 1565 nm) و/أو النطاق-L (1565 nm – 1610 nm). وانسجاماً مع الحصر البصري في الديودات نصف الموصلة، كان حصر الحاملة مفتاحياً في تنفيذ الأداء الضروري لمرسلات متنوعة كليزرات فابري – بيرو، وليزرات DFB،

وليزرات براغ العاكسة الموزعة (Distributed Bragg Reflector-DBR)، وليزرات السطح الباعث ذات الفجوة الشاقولية (Vertical Cavity Surface Emitting Lasers-VCSELs) وحتى الـــ LEDs. وبأسلوب مماثل، في حالة المضخمات البصرية نصف الموصلة (Semiconductor Optical Amplifiers-SOA)، يؤدي الحصر الكمومي إلى خواص كسب مؤاتية ويضع الـــ SOA بصفته مقاربة مفيدة للتنافس مع المضخم الليفي المشاب بالإربيوم (Erbium Doped Fiber Amplifier-EDFA) لتضخيم الإشارات البصرية. وهذا مهم خصوصاً في التطبيقات المُقادَة بالتكلفة في قطاع الاتصالات الحضرية من بعد (Metropolitan segment of telecom). أما في التطبيقات التي هي من غير نوع WDM، فهي يمكن أن تكون ملائمة بصفتها مُعزّزات على الخط (Inline Booster) أو مضخمات سابقة (Pre-amp) توضع في جانب التحسّس. في حالة أنظمة WDM، يمكن استعمال SOA بصفته مضخماً سابقاً يوضع قبل التحسس باستعمال نصف موصل p-i-n أو أجهزة ديودات الانهيار الضوئية (Avalanche photodiode-APD).

إن حصر الحاملة هو أيضاً حاسم للحصول على ديودات ليزرية فعّالة لضخ EDFA بواسطة مئات من الملّي واط (mW) عند 980 nm و/أو حوالى 1480 nm. هذا وستفيد مرونة المواد في تحقيق تكامل إضافي باستعمال منصات (Platforms) مواد متنوعة لوظائف DeMux\Max وللمكوّنات النشطة. على سبيل المثال، أصبحت المحسات V-III أو الليزرات الآن هجينة متكاملة ذات شبكات أدلة موجيّة في أنساق (Arrayed Waveguide Gratings–AWG) من السليكا مع موهِنات بصرية متغيِّرة Variable optical attenuators–VOA) للحصول على مستوى أعلى من الوظائف، وذلك مع استعمال بصمة (Footprint) مختزلة. الحجم المختزل مهم أيضاً في تخفيض تحديات التوضيب إلى الحد الأدنى، وبالتالي الحفاظ على انخفاض تكاليف الوحدات. تحتاج التصميمات المبتكرة أيضاً إلى المرونة لتكييف تحويل الطول الموجي وحاجات التوجيه مع الحفاظ على انخفاض عدد التحويلات البصرية – الكهربائية – البصرية (Optical – Electrical – Optical – OEO).

1.18.ب حصر الحاملة الثلاثي الأبعاد

Three-dimensional carrier confinement

في العقود السابقة، حصل تقدم مهم في الأبحاث باستعمال بنى نانوية نصف موصلة ذات نقطة كموميّة (Quantum Dot) تحصر الحاملات في جميع الأبعاد الثلاثية

(التي وصفت بأنها صفرية البعد). للأنظمة الكمومية المثالية الصفرية البعد (Zero-dimensional) كمون حصر عميق يؤدي إلى عدة مستويات متقطعة (Discrete levels) يمكن ملاحظتها. إنّ ملاحظة عدّة حالات مثارة جيدة التبيين هي إذن رمز الجدارة الأساسي للبنى الهجينة نصف الموصلة القائمة على نقاط كمومية. أظهرت دراسات التجميع الذاتي لنقاط كمومية عالية النوعية عدداً من الطبقات الإلكترونية المتباينة في المطيافية المالئة للحالة.[1–9] وقد أثبت حديثاً أنه يمكن التحكم بنمو التجميع الذاتي تحكماً منهجياً وقابلاً للاستنساخ لصنع بنى نقاط كمومية لها انتقالات حالة مثارة (Excited state transitions) معرفة تعريفاً جيداً، مشابهة لذرة اصطناعية، وللتعاطي مع مستويات طاقتها لتفصيل عدد الحالات المحصورة ومقدار تباعد طاقة مستوياتها الفرعية البينية.[10-11] علاوة على ذلك، فقد سمحت النوعية البنيوية للتجميع الذاتي للنقاط الكمومية وتوافقها مع التقانات V-III التقليدية إيجاد نماذج أولية لأجهزة ذات أداء عال مثل ليزرات نصف موصلة ذات نقاط كمومية.[12–27] إنّ هذه التطورات في أجهزة النقطة الكمومية واعدة جداً، ويمكن أن تنتج بنى نانوية جديدة ذات خواص فريدة ناتجة من التشكيلات شبه الذريّة للطبقات. على سبيل المثال، المحسات للأشعة دون الحمراء ذات النقطة الكمومية حساسة في حالة تحسس ورود ناظمي ناتج من الشكل الهندسي للنقاط الكمومية. كذلك، يمكن يكون للذواكر البصرية القائمة على إقران النقاط الكمومية كثافة تخزين كبيرة.

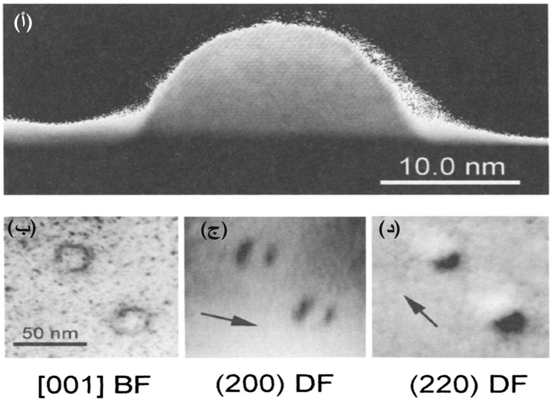
من المرغوب في بعض التطبيقات، أن يكون هناك طبقات متعددة من النقاط الكمومية. يمكن، في بعض الأحيان، أن يشكل الانتظام في مجموعة نقاط كمومية مشكلة، خاصة عندما تُستعمل الطبقات المتعددة المكدسة[25] بهدف زيادة الكسب في المنطقة النشطة، أو لزيادة الاستجابة الضوئية. سوف نستعرض في الأقسام اللاحقة، الأوجه المختلفة لنقاط كمومية نصف موصلة مجمعة ذاتياً، وكذلك كيفية استعمال حجم وشكل طبقات النقاط الكمومية المنتظمة المنفردة والمكدّسة المُهندَسة[13.28] بهدف الحصول على أجهزة بصرية إلكترونية، مثل ليزرات النقطة الكمومية، مع طبقات صفرية الأبعاد قابلة للضبط بدقة.

2.18 هندسة قياس النقاط الكمومية وشكله

Size and shape engineering of quantum dots)

كما نوقش في الفصل السابع، كيف يمكن صنع الأجهزة البصرية الإلكترونية باستعمال نمو ذاتي التجميع في معظم آلات التقيلية (Epitaxy machines). ومن الشائع

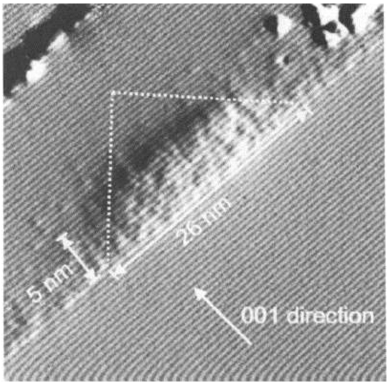
استعمال تقيلية الحزمة الجزيئيّة (Molecular Beam Epitaxy – MBE)، وتقيلية الحزمة الكيميائيّة (Chemcial Beam Epitary – CBE) وتقيلية الطور البخاري معدن–عضوي. فمثلاً، غالباً ما تجري تنمية الطبقات V-III في نظام MBE باستعمال دفق جزيئي As_2 أو As_4.[28] وفي أغلب الأحيان يجري الحصول على النقاط الكمومية الذاتية التجميع بواسطة التكون التلقائي لجزر في المراحل الابتدائية من نمط نمو سترانسكي – كراستانوف أثناء تقيلية InAs العالي الانفعال فوق طبقات (Al, Ga)As على ركائز GaAs.[29–31] نموذجياً، تتكون البنى الليزرية القائمة على GaAs من طبقة تلامس سميكة (~2 μm) من $n^+Al_xGa_{1-x}As$ متبوعة بطبقة $Al_yGa_{1-y}As$ بصفتها كسوة سفلية ذات إشابة أخفض حيث y<x لتكوين منطقة كسوة حصر منفصلة بمرحلتين، متبوعة بالمنطقة النشطة. تُصنع المنطقة النشطة عادة من GaAs رقيق وغير مشوب على كل جهة من كومة من نقاط InAs كمومية مصطفة ذاتياً. يعطي هذا القسم أمثلة على نتائج لليزرات جرى الحصول عليها من كومات مكونة من 7 أو 14 طبقة مع مُباعدات GaAs سماكتها حوالى 10 nm، في حالة $x = 0.7$ و $y = 0.35$. يتبع المنطقة النشطة خطوة كسوة متدرجة متناظرة وطبقات تلامس p-مشوبة وتنتهي بغطاء p^+ GaAs. وفي حالة عينات مصممة خصيصاً للدراسات البصرية والبنيوية، جرت تنمية طبقة صادة GaAs (Buffer) (على سبيل المثال بسماكة 0.8 μm) تحت النقاط الكمومية، ثُم غطّيت بغطاء رقيق من GaAs، تتراوح سماكته نموذجياً بين 30 nm و 100 nm.



الشكل 1.18 صور بمجهر الانتقال الإلكتروني (TEM) لنقاط كمومية مجمعة ذاتياً من InAs/GaAs. (أ) منظر لمقطع عرضي [011] لنقطة كمومية غير مغطاة و(ب–د) منظر مستو لنقطتين كموميتين مغطاتين مع شرطي حيود مختلفين: مجال ساطع (Bright Field – BF) ومجال عاتم (Dark Field-DF) . (من المرجع 32 بإذن من المعهد الأمريكي للفيزياء والمرجع 44 بإذن من WILEY – VCH Verlag GmbH & Co.) .

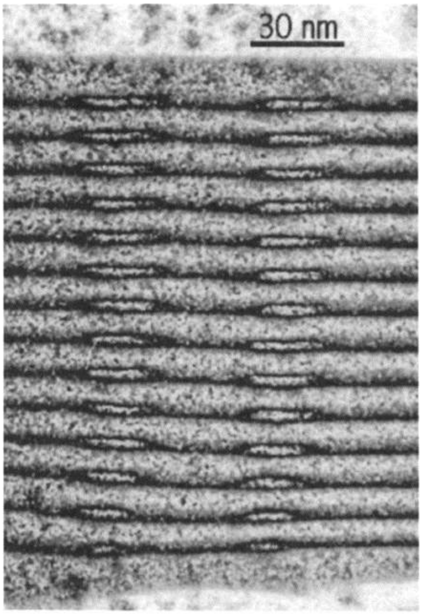
إنّ مجهرية الانتقال الإلكتروني (Transmission Electron Microscopy – TEM) هي أداة مفيدة لتحديد المظهر البنيوي للنقاط الكمومية. على سبيل المثال، يُبيِّن الشكل 1.18أ مقطعاً عرضياً لنقطة كمومية InAs/GaAs جرت تنميتها بدون طبقة غطاء.[32] جرت تنمية العينة على GaAs (100) عند درجة حرارة ركيزة حوالى 515°C ، مع ترسيب لما يُكافئ 0.54 nm من InAs ومعدل نمو قدره 0.02 nm/s، وتبع ذلك إيقاف نمو قدره 60 ثانية. وفي حالة النقاط الكمومية غير المكسوة يمكن أن يتبع ذلك تبريد سريع. يعطي الـــ TEM إيضاحاً دقيقاً لنمو الجزيرة، ويمكن أيضاً أن يكون مفيداً في تقييم قطر النقاط الكمومية، ولكنه لا يمثّل ارتفاع النقاط الكمومية، إذ يمكن ضبط هذا الأخير بإجراء بعض أعمال هندسة الحجم والشكل أثناء نمو طبقة الغطاء.[13,28,33-35] لكي نقيّم تقييماً صحيح شكل النقاط الكمومية وحجمها، يمكن استعمال TEM بنظرة مستوية فوق الطبقات المغطاة. يتعقد هكذا تصوير بسبب أن التغاير (Contrast) يتأتى أساساً من نمط الانفعال (Strain profile) ويتغير مع شرط الحيود المستعمل في التصوير، كما يتبيّن في الأشكال 1.18ب – د. يتطلب تفسير الشكل الظاهري نمذجة دقيقة.[36-38] لقد وُجد أن شرط DF(220) يعطي تمييزاً صغيراً جداً في الشكل، ولكن يمكن أن يعطي شرط BF[001] معلومات مفيدة عن محيط النقطة الكمومية.[32]

يمكن الحصول على معلومات إضافية عن الشكل والمكوِّنات باستعمال المجهرية النفقية الماسحة (Scannig Tunneling Microscopy – STM).[39-43] على سبيل المثال، يبيِّن الشكل 2.18 صورة STM بمقطع عرضي.[39] توفر هكذا دراسات معلومات باستبانة ذرية عن شكل البنى النانوية ومكوِّناتها، معطيةً تفاصيل عن ارتفاع وقطر المادة المُجهدة، تعطي أيضاً قياسات ثابت الشبكة (Lattice constant) تفاصيل تخص الانفعال والتركيز الموضعي للإنديوم.



الشكل 2.18 صورة STM لمقطع عرضي $40x40\ nm^2$ لنقطة كمومية من InAs منشقة وللطبقة المرطبة. (من المرجع 39 بإذن من المعهد الأميركي للفيزياء).

يمكن أيضاً تنمية أكوام متعددة الطبقات من النقاط الكمومية جيدة الانتظام. على سبيل المثال، يبيِّن الشكل 3.18 المنطقة النشطة لليزر نقاط كمومية منمى ذي 14 طبقة حيث تكون النقاط الكمومية منتظمة التوزيع من طبقة الى الطبقة التي تليها.[44] ذلك مفيد لتحسين كسب الإشباع في ليزرات النقطة الكمومية، وله أيضاً أهمية كبيرة في حالة بنى النقطة الكمومية المقرونة[45]، كما سنناقشه في القسم 6.18.و. بالفعل، المتطّلب الأساسي لملاحظة انفصال المستوى الذي يسببه القَرن الميكانيكي الكمومي بين الحالات المتداخلة هو وجوب أن تكون مستويات طاقة النقاط الكمومية غير المقرونة قريبة جداً. يمكن للحجم، والتكوين، وتغيرات الانفعال (Strain changes) في الأكوام أن تتسبب في أغلب الأحيان بتغيرات في مستوى الطاقة في النقاط الكمومية المجاورة. يؤدي هذا إلى توسيع غير متجانس أكبر (ازدياد في عرض خطوط الامتصاص والانبعاث نتيجة التوزيع العريض لمستويات طاقة مختلفة) في مجموعات غير مقرونة لأكوام من النقاط الكمومية، وإلى انتقال الشحنة بين النقاط الكمومية غير المتناظرة بدلاً من فصل مستوى النقاط الكمومية المكدسة على نحو متراص.



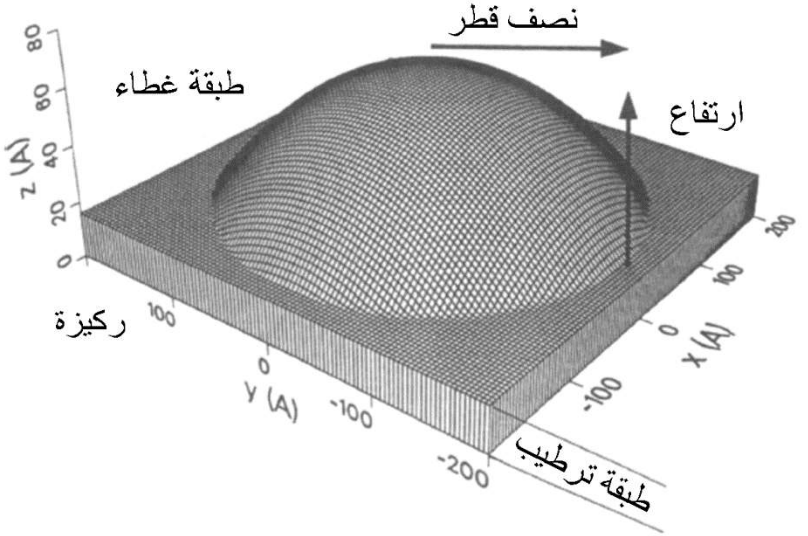
الشكل 3.18 ديود ليزري مع نقاط كمومية مصطفة ذاتياً ومشكلة هندسياً. مقطع عرضي TEM للمنطقة النشطة للديود الليزري يحوي كومة من 14 طبقة من نقاط كمومية InAs مع In مشطوف عند 5.0 nm ومنفصلة بمباعدات 10.0 nm GaAs (من المرجع 44 بإذن من WILEY-VCH Verlag GmbH &Co).

3.18 الخصائص البصرية لنقاط كمومية مجمعة ذاتياً

Optocal properties of self-assembled quantum dots

يمكن للمعلومات البنيوية أن تكون مفيدة لنمذجة مستويات الطاقة للنقاط الكمومية. على سبيل المثال، يصوِّر الشكل 4.18 نقطة كمومية لها شكل غطاء نصف كروي فوق الطبقة الرطبة (Wet layer-WL).[46] يمكن لهكذا نقطة كمومية أن تعطي محيطاً دائرياً في منظر مستوي TEM (plan-view-TEM) ضمن شرط المجال الساطع [001] (Bright Field) في الشكل 1.18.ب. على سبيل المثال، باستعمال كمون النقطة الكمومية، كما في الشكل 4.18، يمكن حساب الدوال الموجية ومستويات الطاقة للنقطة الكمومية.[46–47] لإعطاء مثال، يصوِّر الشكل 5.18 المدارات الإلكترونية لنقطة كمومية لها شكل عدسة.[48] بالتشبيه مع ذرات حقيقية، يمكن تصنيف المدارات في طبقات g, f, d, p, s الخ....، وفقاً لأعدادها الكمومية l = m + n ، حيث n و m هما على التوالي العددان الكموميان القطري (Radial) والزاوي (Angular). على سبيل المثال، في حالة كمون مذبذب توافقي فعال، يوجد مستوى مُنحل – منفرد (Single-degenerate) $l = 0$ للطبقة-*s*، ومستوى منحل – اثناني (Double-degenerate) $l = 1$ للطبقة-*p*، ومستوى منحل – ثلاثي (Triple-degenerate) $l = 3$ للطبقة-*d*، الخ... يبين الشكل 6.18 مخططاً لمستويات الطاقة لنقطة كمومية مجمّعة ذاتياً في InAs/GaAs لها 5 طبقات إلكترون وطبقة ثقب ($v = s, p, d, f, g$). يوجد طاقة فصل ثابتة تقريباً بين الطبقات. يذكِّر ذلك بالكمون – القطعي المكافئ الفعّال، وهو يقود إلى انحلال $g_v = 2(l + 1)$ (Degeneracy) حيث $l = 0$ في حالة *s*، و$l = 1$ في حالة *p*، الخ... والعامل 2 هو للغزل (Spin). الانتقال الناتج ضمن النطاق (Interband) هو أساساً انتقال بين الإيكسايتونات (Excitons) المتكوِّنة من إلكترونات وثقوب في الطبقات ذات الأعداد الكمومية نفسها، مؤدية إلى انتقالات D, P, S الخ في تجارب الضيائية الضوئية (Photoluminescence-PL).[8] يبيِّن أيضاً الشكل 6.18 أن ديناميكية ملء الحالات (State–filling) تشتمل على زمن إعادة التجميع (Recombination) ضمن النطاقات للطبقات المختلفة (τ_v)، وعلى معدلات الاسترخاء بين المستويات الفرعية (Intersublevel relaxation rates) (γ_{ISL}) التي تعتمد على ملء الطبقات الأدنى بسبب مبدأ الاستبعاد لباولي (Pauli exclusion principle)، وكذلك على زمن انتشار الحاملة (τ_D) وزمن الالتقاف (Capture time) (τ_c).[8] هذه صورة مبسطة لجسيم منفرد تهمل تأثيرات المعقدات المتعددة الإيكسايتونات (Multiexciton complexes) عندما يتغير عدد

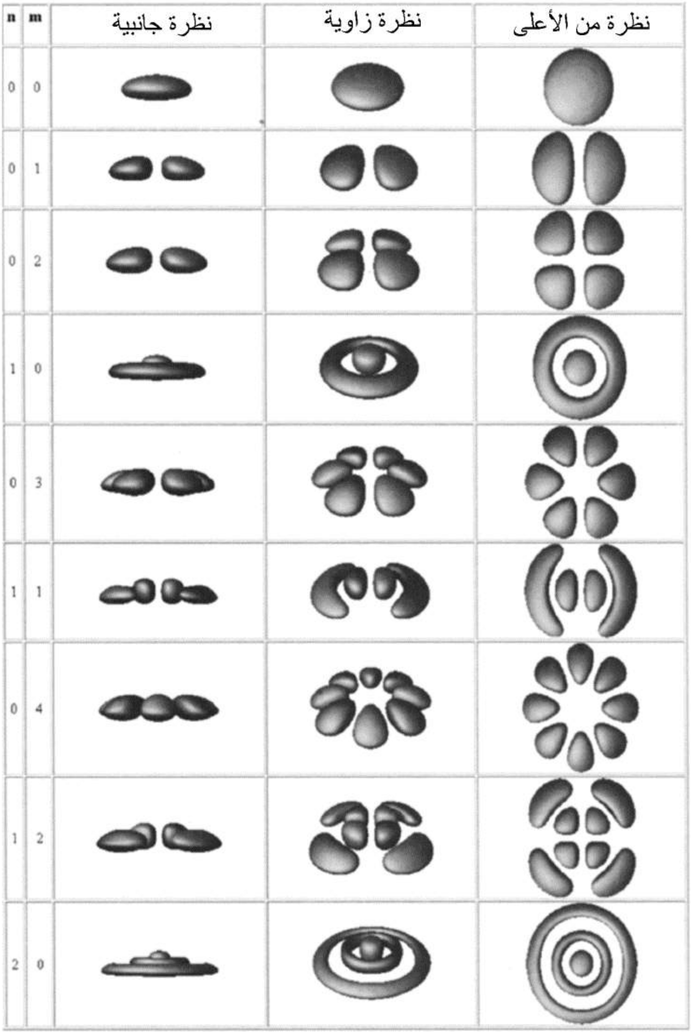
الإيكسايتونات في النقطة الكمومية. يمكن أن يؤدي هذا الأخير إلى تغيّر في انبعاث الطاقة على مدى عشرات الـــ meV.[47–49] ومع ذلك، فإن تكاثف الإلكترونات والثقوب في عدة حالات إيكسايتونات مترابطة نتيجة تناظرات خفيّة يؤدي إلى أطياف انبعاث ذات طبقات إلكترونية يمكن ربطها مع الطبقات الإلكترونية s وp وd، الخ، المشابهة للصورة البسيطة المعروضة أعلاه في حالة مستويات طاقة جسيم منفرد.[47,4] تمكن ملاحظة هذه الطبقات الإلكترونية في حالة مجموعات من النقاط الكمومية حيث يؤدي اتساع عدم التجانس إلى تقلبات في الطاقة أصغر من طاقة التكميم الجانبي: أي، إن عرض خط (Linewidth) الانبعاث بعرض كامل عند نصف الحد الأقصى -Full-Width at Half-Maximum) (FWHM يكون أصغر من تباعد مستوى الطاقة الفرعي البيني.



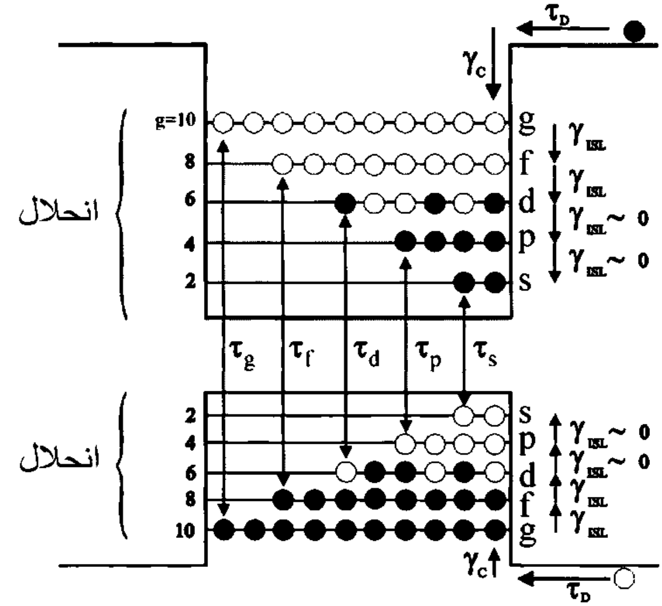
الشكل 4.18 نمذجة كمون نقطة كمومية مجمّعة ذاتياً باستعمال غطاء نصف كروي من InAs فوق طبقة ترطيب من InAs مضمّنة في ركيزة من GaAs وطبقة غطاء. (من المرجع 46 بإذن من الجمعية الفيزيائية الأميركية) .

لقد وجد أن هناك خمسة موسطات أساسية للتحكم، أثناء النمو، بهدف الحصول على نقاط كمومية جيدة النوعية مع انبعاث حالة مثارة جيد التباين : (1) جرى انتقاء درجة حرارة الركيزة للتحكم بحجم النقاط الكمومية، ومن ثَمّ للحصول على التباعد المرغوب به في مستوى الطاقة الفرعي البيني.[10,11,12] (2) يجب تحديد مقدار المادة المنفعلة (Strained material) المرسبة (هنا InAs) تحديداً دقيقاً لكل درجة حرارة نمو مختارة بهدف التحكم بكثافة النقاط الكمومية والحصول، من ثَمّ، على حالات مثارة جيدة التباين.[10,51,52] بالإضافة إلى عدد

حالات نقطة كمومية، تُلاحَظ عادة، في حالة كثافة أمثلية، طبقة الضيائية الضوئية (PL) الرطبة في مطيافة ملء الحالة (State-filling spectroscopy)؛



الشكل 5.18 مدارات نقطة كمومية ذات شكل عدسة. جرى عرض الكثافة الاحتمالية (Probability density) للدالة الموجية للإلكترون للأعداد الكمومية القطرية (n) وللأعداد الكمومية الزاوية (m) كما تلاحظ من عدة نقاط نظر. بالتشابه مع الذرات الحقيقية، يمكن تصنيف المدارات إلى طبقات s, p, d, f , g .... وفقاً لأعداده الكمومية $l = m + n$. على سبيل المثال، المستوى المنحل المنفرد $l = 0$ للطبقة s، والمنحل المزدوج $l = 1$ للطبقة p، والمنحل الثلاثي $l = 2$ للطبقة – d الخ... كل مستوى هو مستوى منحل – مزدوج للغزل (من المرجع 48 بإذن من SPIE).

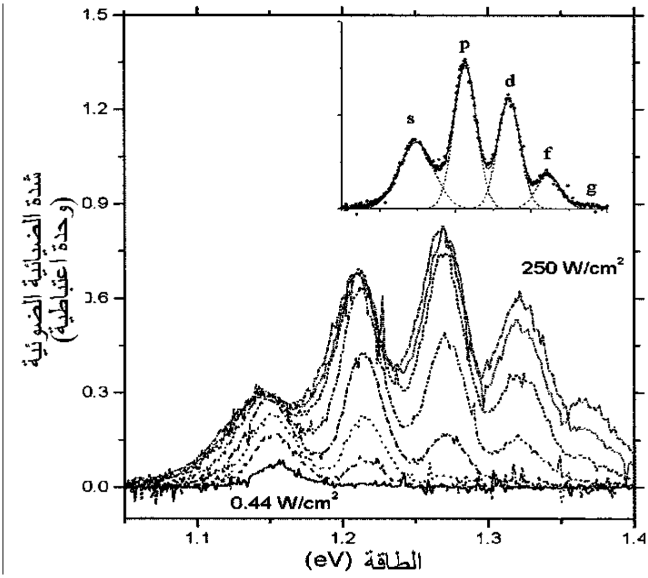


الشكل 6.18 مخطط مستويات الطاقة في نقطة كمومية من InAS/GaAs ذاتيّة التجميع تمتلك خمس طبقات إلكترونات وطبقة ثقب (*v=a, p, d, f, g*) وطاقة فصل شبه ثابتة بين الطبقات، مما يدلّ على كمون شبه قطعي مُكافئ فعلي، وانحلال عند $g_v=2(l+1)$ حيث $l=0$ في حالة *s*، و $l=1$ في حالة *p*، إلخ. تشتمل حركيّة ملء الحالة، على زمن إعادة متنوعة التجميع بين النطاقات في الطبقات المتنوعة τ_v، ومعدلات الاسترخاء بين المستويات الفرعية γ_{ISL}، وزمن انتشار الحاملة (τ_D) وزمن الالتقاف (τ_c). (من المرجع 8 بإذن من الجمعية الفيزيائية الأمريكية).

(3) يجب تِبعاً لمعدل النمو المختار للمادة المنفعلة، يجب أن يُستعمل موقف نمو (معالجة حرارية) للسماح للنقاط الكمومية أن تتطور نحو شكلها عند التوازن والحصول على انتظام جيد للمجموعة،[10] (4) يجب التحكم بضغط المجموعة V للحصول على حركيّة نمو مناسب[53]؛ (5) يمكن استعمال تقنية شطف – إنديوم (Indium–flush) أثناء تغطية النقاط الكمومية لتحقيق هندسة إضافية للشكل والحجم[10,13,28]. تُفيد هكذا أكوام مشكّلة هندسياً لنقاط كمومية مصطفة ذاتياً، ومحسّنة الانتظام في زيادة الكسب في المنطقة النشطة لليزرات النقطة الكمومية ذات الحالات المثارة الجيدة التحديد، كما هو مبيَّن في الشكل 3.18.

يبيِّن الشكل 7.18 مثالاً على مجهرية ملء الحالة. جرى الحصول على أطياف الضيائية الضوئية عند شدات إثارة مختلفة. عند الإثارة المنخفضة، لوحظت فقط ذروة

منخفضة، في دلالة على استرخاء سريع للحاملة نحو الحالات الأدنى للنقاط الكمومية (طبقة – s). بالفعل، إن معدلات الاسترخاء بين المستويات الفرعية (Intersublevel) سريعة جداً مقارنةً بعمر (Lifetime) الإشعاع بين النطاقات (Interband) الموافق لإعادة تجميع (Recombination) الإيكسايتونات في الطبقات المختلفة. لقد جرت في السنوات الأخيرة دراسة استرخاء حامل الطاقة في بنى ذات بُعد شبه صفري (Quasi-zero-dimensional) على نحو واسع[54–57] لما لذلك من انعكاسات فيزيائية مهمة على تحسين أداء ليزر النقطة الكمومية. يفرض طيف طاقة النقاط الكمومية المشابه للطيف المتقطع الذري قيوداً على آليات الاسترخاء غير المرن المسموح. وعلى وجه الخصوص، يكون انبعاث فونون بصري طولي (Longitudinal – optical – LO) منفرد ممنوعاً ما لم تكن مستويات طاقة النقاط منفصلة عن بعضها بالضبط بمقدار طاقة الفونون – LO المثبتة. كان من المتوقع أن منع هذا الاسترخاء المهم عادة للقناة سيتسبب بانخفاض قوي في معدل تبعثر استرخاء الحاملة.[58] يمكن تفسير الفعالية الجيدة الملحوظة لاسترخاء الحاملة بآليات مثل سيرورات من نوع أوجير (Auger Type)[59–61] وسيرورات الفونون المتعدد.[1,55,62]



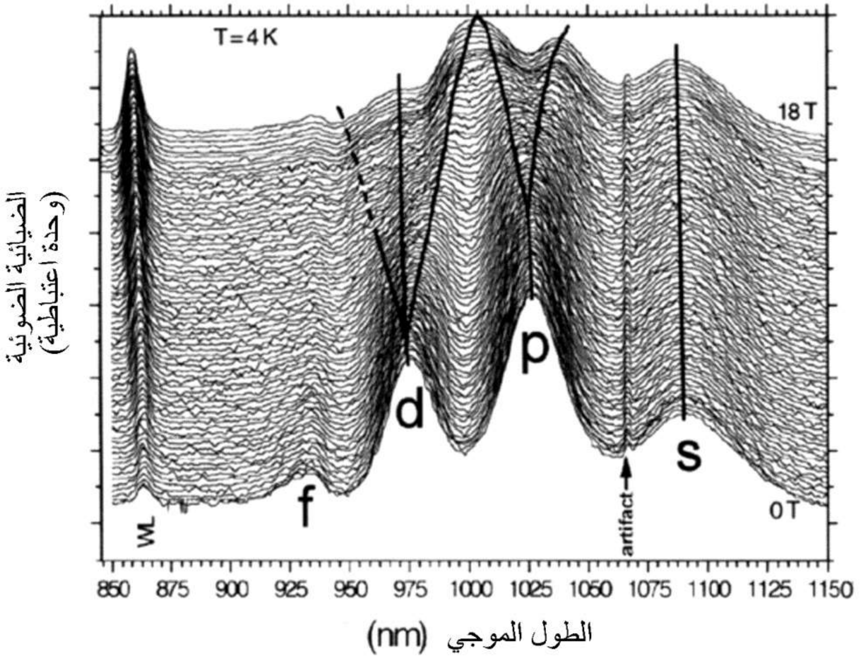
الشكل 7.18 حالة ملء طبقات نقطة كمومية بدلالة الازدياد في شدة الإثارة بين 0.44 W/cm² و 250 W/cm² في مطيافية الضيائية الضوئية (PL) ذات درجة حرارة منخفضة. لوحظ تشبع مطلق للحالات المنخفضة عندما تكون شدة حزمة الإثارة ثابتة. يظهر الشكل المقحم تناسب غاوسي مستخدم لإزالة تأثيرات المساهمات من الحالات المختلفة (من المرجع 8 بإذن من الجمعية الفيزيائية الأميركية).

يمكن استنتاج الأعمار المشعة للحالات المثارة من مطيافية ملء الحالة في الشكل 7.18. [61] مع ازدياد شدة الإثارة، تمتلئ الطبقات الأدنى كما صوِّرت في الشكل 6.18، ويبدأ انبعاث الحالة المثارة بالظهور، ويمكنه في آخر الأمر إظهار انبعاث أقوى من الحالة الأرضية تبعاً لانحلال الطبقة والعمر المشع (τ_v) للطبقات الأعلى. ولكن، لأجل مطيافية ملء حالة دقيقة، يجب أن يكون نمط إثارة الحزمة الفاحصة منتظماً. على سبيل المثال، في حالة نمط إثارة غاوسي نموذجي، يجري فعلياً استعمال مجال مستمر من شدات الإثارة لأن النقاط الكمومية الموجودة في مركز البقعة المُمَحرَقة تكون عالية الإثارة في حين تتلقى النقاط الكمومية عند جناحي حزمة غاوس شدة إثارة أخفض. في حالة أنماط الإثارة غير المنتظمة، يتعزز انبعاث الطبقة–s على حساب الطبقات الأعلى بسبب فحص مساحة كبيرة بواسطة شدّات منخفضة، وكذلك لن يشبَع انبعاث الطبقة–s بسبب ازدياد عدد النقاط الكمومية التي تُفحص فعلياً مع تمدد الجناحين المنخفضي الشدة من حزمة غاوس. في الشكل 7.18، جرى استعمال حزمة فحص منتظمة الشدة، ولوحظ إشباع مطلق للطبقات s وp وd في حالة الشدات المختبرة. في مثل حالة الإثارة المنتظمة للحالة المستقرة هذه، قرب حد الإثارة الأعلى تكون نسبة العمر المشع لأي طبقتين متناسبة مع نسبة شدتيهما عند الإشباع ومتناسبة عكساً مع نسبة انحلال هاتين الطبقتين.

يمكن أيضاً، تِبعاً لكثافة النقاط الكمومية ولطول انتشار الحاملة الضوئية، ملاحظة انبعاث الطبقة الرطبة. فمثلاً، يمكن دمج الدراسات المتمايزة زمنياً لطبقة الترطيب PL مع مطيافية ملء الحالة للنقطة الكمومية وانبعاث طبقة الترطيب، بهدف الحصول على معدلات انتقال الحاملة من طبقة الترطيب الى النقاط الكمومية. يوفر ذلك طريقة لقياس معدلات الالتقاف ولتحديد معامل التقاف أوجير (Auger) تجريبياً في حالة النقاط الكمومية المجمعة ذاتياً.[61] تبيِّن النتائج أن كفاءة الالتقاف تزداد مع تركيز الحاملة في طبقة الترطيب، مما يدل على الدور المهم لسيرورات أوجير في حركية الالتقاف. تعطي مثل هذه الدراسات التي تجمع مطيافية ملء الحالة للنقاط الكمومية مع المتمايزة زمنياً PL لطبقة الترطيب طريقة فريدة لدراسة حركية الحاملة في نظام تركيز حاملة ثابتٍ عوضاً عن الفحص بنبضات حيث يتغير، في هذه الحالة، عدد الحاملات مع الزمن. إنه يسمح بإجراء مقارنة كمية للأهمية النسبية لمتعدد الفونون وسيرورات أوجير.

يمكن لفحص النقاط الكمومية بواسطة مجال مغنطيسي أن يوفر، علاوة على ذلك، معلومات عن تناظر النقاط الكمومية، وأيضاً عن التقاف الحاملة. فمثلاً، يبيِّن الشكل

8.18 مطيافية ملء الحالة عند 4 K، لمجالات بين 0 T و 18 T، على مجموعة نقاط كمومية مُبدية طبقات إلكترونية دقيقة. يلحظ الشكل 8.18 الطبقات *p, s* وجزءاً من الطبقة *d* فقط، يعود ذلك نوعاً ما إلى كثافة الإثارة المنخفضة المستعملة هنا، إذ جرى استعمال ليف ذي قطر كبير لإيصال الإثارة في تجربة المغنطيسية – PL هذه.



الشكل 8.18 أطياف ملء حالة لمجموعة نقاط كمومية لها طبقات إلكترونية جيدة الاستبانة في مجال مغنطيسي بين 0 T و 18 T. يرفع المجال المغنطيسي انحلال الطبقات العليا ويؤدي إلى إعادة بناء الطبقة (من المرجع 48 بإذن من SPIE).

مع ذلك، تبين الأطياف وضوحاً انفصالاً إلى طبقتين في طبقة-*p*، وتقترح انفصالاً إلى ثلاث طبقات لطبقة-*d* مع إعادة بناء طبقة عند مجال مغنطيسي أعلى وفقاً لزخوم زاويّة مختلفة. يمكن فهم إعادة التجميع وكأنه غاز مكون من إيكسايتونات أفعالها المتبادلة ضعيفة. يمكن مقارنة أطياف قطرات الإيكسايتونات في أنظمة صفرية الأبعاد، بنمذجة حالات عدة – إيكسايتون متماسكة وتدمير التناظر الخفي بواسطة المجال المغنطيسي.[4.46]

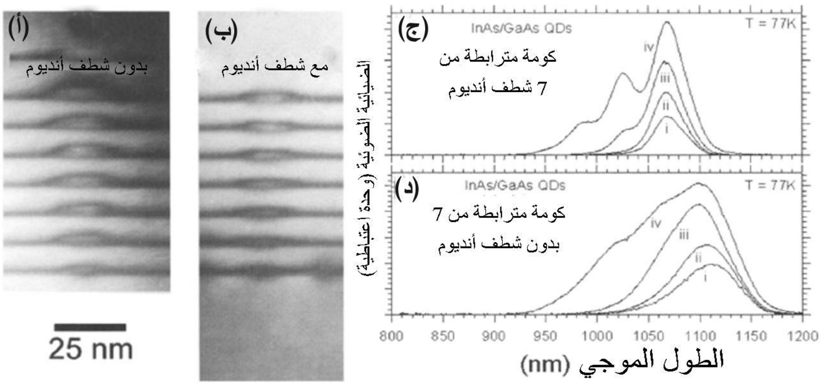
من الواضح أيضاً من أطياف مغنطيسية – PL أن انتشار الحاملات الضوئية المنتقلة من طبقة الترطيب إلى النقاط الكمومية والتقافها يتأثران بمداراتها السيكلوترونية في المجال المغنطيسي. جرى الحصول على جميع الأطياف في الشكل 8.18 عند شدة

إثارة ثابتة وهي مبينة على المقياس نفسه (مع موازنة للإيضاح). يزداد بشكل واضح ارتفاع ذروة طبقة الترطيب (Wetting layer-WL) مع ازدياد المجال. عند مجالات أعلى، تُجبَر الحاملات الضوئية على الدوران في مدارات أقطارها أصغر بالنسبة إلى متوسط التباعد بين النقطة الكمومية وطول الانتشار.

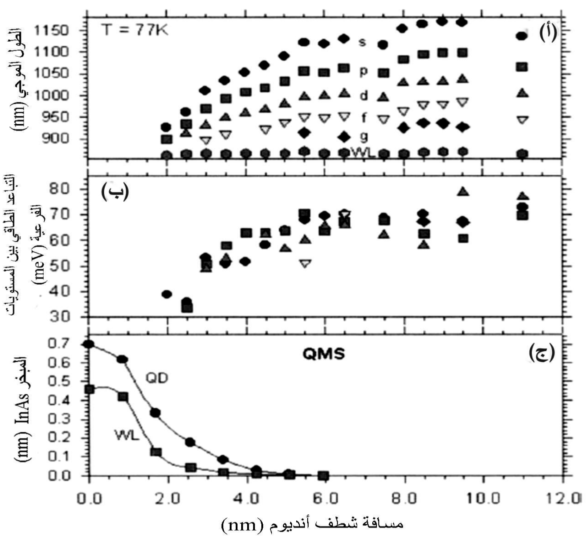
4.18 هندسة مستوى الطاقة في النقاط الكمومية

Energy level engineering in quantum dots

جرت ملاحظة الاصطفاف الذاتي الشاقولي المحرض بالانفعال منذ عدة سنوات في تقيلية سترانسكي – كراستانوف. وكما أشير إليه أعلاه، قد يكون من المرغوب في حالة الأجهزة الإلكترونية البصرية أن تمتلك عدة طبقات من النقاط الكمومية، وكذلك يكون الاقتران الإلكتروني بين البنى النانوية ذا أهمية كبيرة. ولكن، فقط منذ فترة وجيزة، أصبح بالإمكان ملاحظة طبقات إلكترونية متمايزة جيداً في مجموعة نقاط كمومية لها عدد من الطبقات المترابطة باستعمال تقنية شطف الإنديوم .[13] هذا موضَّح مثلاً في الشكل 9.18 حيث نجد أكواماً مترابطة من 7 طبقات مفصولة عن بعضها البعض بمباعدات 10 nm من GaAs، جرت تنميتها مع شطف إنديوم أو بدونه. في الشكل 9.18.د بدون شطف إنديوم ، لم تلحظ طبقة إلكترونية دقيقة بسبب التغيُّر في حجم النقطة الكمومية من طبقة إلى التالية، كما هو مبين في صور الــ TEM (الشكل 9.18.أ). يمكن التغلب على مشكلة الانتظام في الأكوام المترابطة بواسطة شطف – الإنديوم، كما هو موضح في الشكل 9.18.ب و9.ج اللذين كانا لعينة نميّت ضمن الشروط نفسها، ولكن مع شطف–إنديوم منفذ عند 5.0 nm في منتصف حاجز GaAs. يمكن أيضاً زيادة عدد الطبقات مع زيادة إضافية مع الحفاظ على بنية طبقة إلكترونية جيدة التمايز، كما يُرى في الشكل 3.18. كذلك يمكن أيضاً استخدام تقنية شطف–الإنديوم للقيام بهندسة بعض الأحجام والأشكال في حالة عينات من طبقة منفردة ولتفصيل بنية طبقات النقطة الكمومية. هذا موضّح في الشكل 10.18 الذي يبيَّن أنه في حالة شطف–الإنديوم المنفذ بعد ذلك بين 2.5 nm وحوالى 5.5 nm، يمكن توليف النقاط الكمومية توليفاً مستمراً انطلاقاً من شَبَه قرص ووصولاً إلى شكل عدسة قياسية. ذلك موضح في الشكل 11.18 الذي يبيِّن أطياف ملء حالة لقيم مختلفة من شطف الإنديوم. يتغيَّر العدد الكلي للحالات ذات البعد الصفر من ثلاثة للعينة المشطوفة بالإنديوم عند 2.5 nm إلى خمسة للعينة مع المشطوفة بالإنديوم عند أكثر من 5.5 nm.

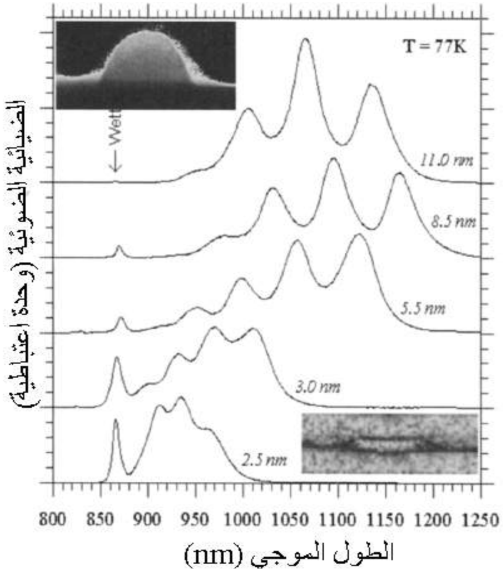


الشكل 9.18 استعمال تقنية شطف الإنديوم لصنع أكوام نقاط كمومية من InAs/GaAs أكثر انتظاماً: (أ) و (ب) صورتا TEM لمقطع عرضي لنقاط كمومية InAs/GaAs مهندسة الشكل جرت تنميتها عند 515°C، و(ج) و (د) يمثلان مطيافية ملء الحالة الموافقة. تبدي الأكوام المشطوفة بالإنديوم عند 5.0 nm انتظاماً أفضل من الأكوام المنماة بدون شطف بالإنديوم. مُباعدات GaAs هي 10 nm. الــ PL المثار بشدات متنوعة تصل إلى بضعة kW/cm^2 (من المرجع 13 بإذن من المعهد الأمريكي للفيزياء).



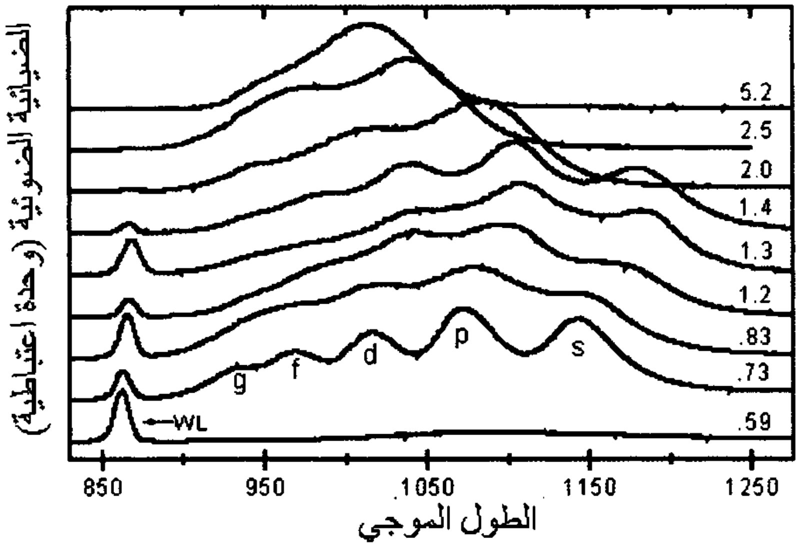
الشكل 10.18 توليف (أ) مستويات الطاقة و(ب) طاقة التباعد ما بين المستويات الفرعية وموقع شطف الإنديوم أثناء تغطية نقاط InAs/GaAs الكمومية. طبقة منفردة من نقاط كمومية، 1.9 طبقات أحادية من In As منماة في 27 s عند 515˚C، انقطاع التنمية مدة 60 s، وإجمالي سماكة غطاء GaAs هو 100 nm.(ج) تمكن مراقبة إزالة InAs بواسطة قياسات QMS في المكان لطبقات نقاط كمومية (دوائر) أو لطبقات ترطيب (مربعات). عُنونت الطبقات الصفرية البعد بالرموز الذرية: *s* و*p* و*d*، الخ.... (من المرجع 13 بإذن من المعهد الأمريكي للفيزياء).

عند درجة حرارة النمو هذه، جرى توليف التباعد الطاقي بين المستويات الفرعية (Intersublevel) من 35~ الى 65 meV~ (انظر الشكل 10.18ب). في حالة العينات المشطوفة بالإنديوم بعد سماكة GaAs أكبر من 5.5 nm~، جرى إزالة القليل من InAs وبقي التباعد الطاقي بين المستويات الفرعية نفسه تقريباً، مع إزاحة طفيفة في مواقع مستويات الطاقة نتيجة التغير في كمون الحصر (Confinement potential) الذي تسببه المفاعيل المجتمعة للخلط الداخلي للنقاط الكمومية وعزل الإنديوم في الحاجز. تمكن مراقبة إزالة InAs بواسطة قياسات في المكان باستعمال مطياف الكتلة الرباعي الأقطاب (Quadrupole Mass Spectrometer – QMS)، كما هو مبيَّن في الشكل 10.18ج. إنّه يوضح أنه تحت 2 nm~، يتبخر معظم الإنديوم (المشطوف)، أنّ InAs المُزال من النقاط الكمومية يفوق ذلك المُزال من طبقة الترطيب.



الشكل 11.18 هندسة الشكل والحجم لنقاط كمومية InAs/GaAs، وتوليف التباعد الطاقي بين المستويات الفرعية: تبيِّن مجهرية ملء الحالة التطور مع شطف بالإنديوم منفذ بعد ترسيب أغطية رقيقة من GaAs بين 2.5 nm و11.0 nm. وإلاّ فقد جرت تنمية النقاط الكمومية InAs/GaAs بشروط تنمية أمثلية مع 1.9 ML من InAs منمّاة في 27 s عند 515˚C، ومعالجة حرارياً مدة 60 s. أثناء شطف الإنديوم، توقف التنمية وترفع درجة حرارة الركيزة إلى 610˚C~، ثُمّ يستكمل غطاء GaAs بعدئذ إلى سماكة 100 nm في جميع الحالات. جرت إثارة الضيائية الضوئية إلى ما فوق طاقة الحاجز ببضعة kW/cm^2 (من المرجع 10 بإذن من الجمعية الأمريكية الفيزيائية).

وكما ذُكر آنفاً، يمكن أن يكون لضغط الزرنيخ تأثير مهم في الخصائص البصرية، وفي انتظام مجموعة النقاط الكمومية. فمثلاً، يبيِّن الشكل 12.18 نتائج توضِّح إمكان التحكم ببنية الطبقة الإلكترونية للنقاط الكمومية عن طريق التحكم بضغط الزرنيخ.[53] تعزى الضيائية (Luminescene) المنخفضة لطبقة الترطيب مقارنة بشدة النقطة الكمومية في العيّنات عند $P_{As}>2.0\ P_0$ إلى ازدياد جوهري في كثافة النقطة الكمومية، وقد جرى التحقق منه بواسطة مجهرية الإلكترون الماسح (SEM). مع رفع P_{As} من $0.59\ P_0$ إلى $1.3\ P_0$، خضعت خطوط انبعاث النقطة الكمومية لإزاحة نحو الأحمر بحوالى 40 meV. وعند الرفع الإضافي لــ P_{As} حتى $5.2\ P_0$، ينعكس الانزياح في الضيائية الضوئية (PL)، وتخضع خطوط الانبعاث لإزاحة نحو الأزرق لأكثر من 180 meV. لقد لوحظ هذا الميل في حالة جميع الطبقات الإلكترونية المتمايزة.



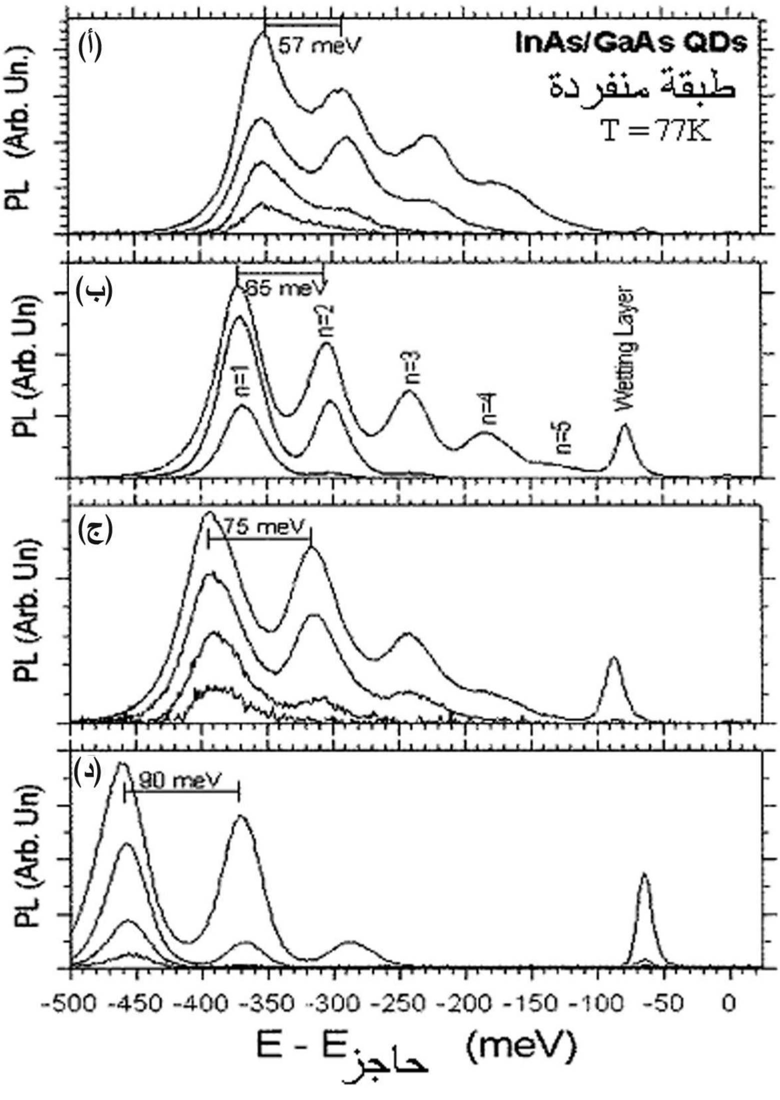
الشكل 12.18 أطياف ضيائية ضوئية موافقة لحالة ملء عالية الإثارة عند درجة حرارة منخفضة لتسع عينات نقاط كمومية مُنمّاة بتغطية منتظمة من InAs. وكان ضغط الزرنيخ الذي جرى تحته توضيع InAs ومعالجته حرارياً مختلفاً من عينة إلى أخرى (كما هو مبين بالنسبة إلى P_0 وهوالضغط الذي جرت عنده ملاحظة سطوح GaAs غير المبنية (1x1) بدون ما يشير إلى إعادة بناء (4x2)) (من المرجع 53 بإذن من Elsevier B.V.).

لاحظ أنه عند P_{As} منخفض، لوحظت 5 طبقات محصورة، ولكن عند P_{As} مرتفع، حيث تنزاح خطوط الانبعاث نحو الأزرق، ينخفض العدد الإجمالي للطبقات الإلكترونية

من خمس إلى ثلاث. مع ارتفاع P_{As}، يتضاعف تقريباً العرض الكامل عند نصف الحد الأقصى، من 35 meV~ إلى 70 meV~، بينما يزداد التباعد بين المستويات الفرعية زيادة ضئيلة مؤدياً إلى طبقات ضعيفة التمايز للعينات المنماة عند P_{As} مرتفع. في هذا المثال، كانت موسطات التنمية الأخرى ذات الصلة مثل كمية المادة المنفعلة المرسبة، ودرجة حرارة التنمية، وزمن المعالجة الحرارية هي نفسها ومضبوطة لتحقيق نمو نقاط كمومية أمثلي. لذلك، من الواضح أن التحكم المتواقت (Simultaneous) بجميع الموسطات ومن ضمنها ضغط الزرنيخ، هو أمرٌ ضروري لهندسة مجموعات النقاط الكمومية. وقد وُجد أنّه لانتاج مجموعات نقاط كمومية ذات طبقات إلكترونية جيدة الميْز، من الضروري أن يكون ضغط الزرنيخ منخفضاً.

ويجب التحكم بموسط آخر، يمكن أن يستعمل للتعامل مع مستويات طاقة النقاط الكمومية، هو درجة حرارة الركيزة التي تؤثر في توازن حركية النمو. التأثير الأساسي لدرجة حرارة الركيزة هو تغيير حجم النقاط الكمومية، ومن ثَمّ التباعد الطاقي بين المستويات الفرعية. هذا موضّح في الشكل 13.18، الذي يبيّن مطيافية ملء الحالة لأربع عينات نقاط كمومية مختلفة من InAs/GaAs ويوضِّح كيف يمكن توليف بنية الطبقة الإلكترونية أثناء تكوّن النقاط الكمومية. وجرى الحصول على نقاط كمومية أكبر مع تباعدات طاقية أصغر بين المستويات الفرعية عند درجات حرارة تنمية أعلى.[50] جرى عرض أطياف الضيائية الضوئية، المثارة عند شدات مختلفة، عند: (أ) $T_{growth} = 535°C$، (ب) $T_{growth} = 515°C$، (ج) $T_{growth} = 500°C$، و (د) $T_{growth} \sim 480°C$. التباعدات الطاقية المُقاسة بين المستويات الفرعية هي التوالي: 90 meV, 75 meV, 65 meV, 57 meV. يبرهن ذلك على إمكان استعمال حجم النقاط الكمومية للتحكم بتباعدات الطاقة بين المستويات الفرعية بواسطة خطوة بسيطة أثناء النمو.

ولكن، تجدر الإشارة إلى أن الحجم ليس هو الموسط الوحيد الذي يتغير عند تغيير درجة حرارة الركيزة. فمثلاً، يرتبط التباعد الطاقي بين المستويات الفرعية (حصر جانبي محكم) بالنقاط الكمومية الباعثة عند طاقات أخفض، ويجري الحصول عليها بتنمية عند درجات حرارة ركيزة أخفض، وهي، من ثَمّ، أقل تأثراً بإمكانية الخلط الداخلي أثناء التنمية، كما ستجري مناقشته في القسم 6.18.أ.

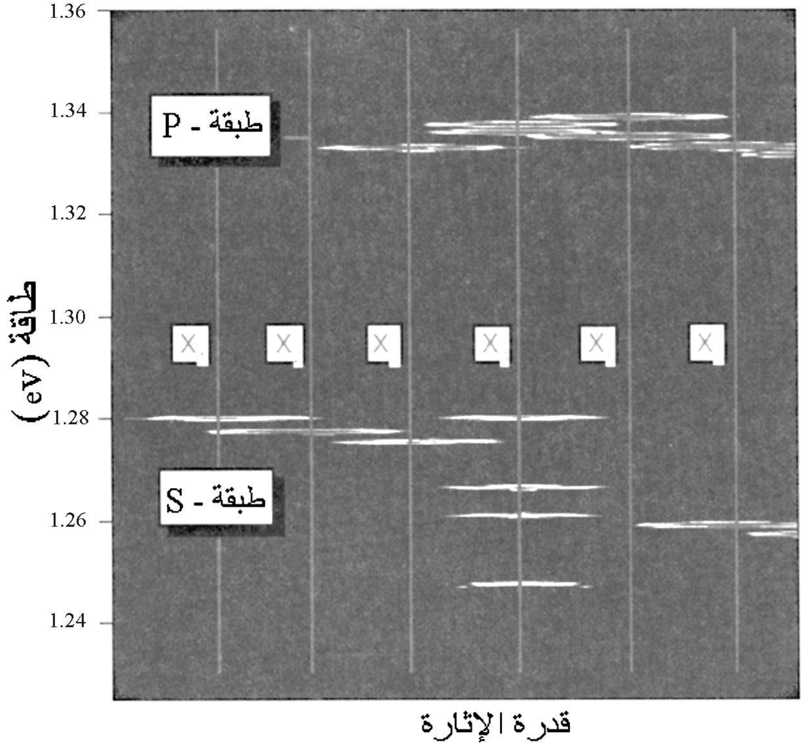


الشكل 13.18 توليف التباعد الطاقي بين المستويات الفرعية بواسطة درجة حرارة الركيزة أثناء تنمية النقاط الكمومية InAs/GaAs. جرى الحصول على نقاط كمومية أكبر ذات تباعد طاقي أصغر بين المستويات الفرعية عند درجات حرارة عالية: (أ) T_{growth} = 535˚C، (ب) T_{growth} =515˚C ، (ج) T_{growth} = 500˚C، و (د) T_{growth} ~ 480˚C، معطيةً تباعداً طاقياً بين مستويات فرعية قابلة للضبط بين 57 meV و 90 meV. جرى الحصول على مطيافية ملء الحالة بضيائية ضوئية عند 77 K، مع الإثارة الأعلى من بضعة kW/cm^2 فوق طاقة الحاجز (من المرجع 10 بإذن من الجمعية الأمريكية الفيزيائية).

5.18 مطيافية نقطة كمومية منفردة

Single quantum dot spectroscopy

الخواص البصرية التي جرت مناقشتها حتى الآن هي خواص مجموعة كبيرة من النقاط الكمومية. ومع أنّه بالإمكان أن يكون التوسيع غير المتجانس ضيقاً كفاية لعرض حالات مثارة جيدة المَيْز، ولكن يخفي عدم التجانس هذا تفاصيل حول عرض الخطوط (Linewidths) المتجانسة الفائقة الضيق الموافقة لنقاط منفردة ولطاقات انبعاث الإيكسايتونات المتعددة. عرض الخط المتجانس لانبعاث نقطة كمومية فائق الضيق، حوالى 0.1 meV، وتمكن ملاحظته فقط عن طريق خفض حجم مجموعة النقاط الكمومية المفحوصة.[1,64] في السنوات الأخيرة، كُرِّست أبحاث كثيرة لمسألة مطيافية النقطة الكمومية المنفردة.[49,65-68] تم إظهار وفرة من الخصواص المهمة عن طريق فحص نقاط كمومية منفردة. كما نوقش في الأقسام السابقة، فإن الطبقة-*s* هي طبقة غزل ثنائية الانحلال (Two-fold spin-degenrate)، ولا يمكن أن يحتلها أكثر من إيكساتونين إثنين. تؤدي زيادة شدة الإثارة إلى ملء كامل الطبقة-*s* وإشباع انبعاثها. ويظهر متواقتاً مع هذا انبعاث من الطبقة-*p* ولكن تتشوش، في حالة أطياف المجموعة، تأثيرات الكهرباء الساكنة المتبادلة بسبب توسعة عدم التجانس. استُعملت مطيافية النقطة الكمومية المنفردة لحذف أثر توسعة عدم التجانس ولتمييز آثار الارتباط. هذا مُمثّل في الشكل 14.18 الذي يبيِّن شدة الانبعاث من الطبقتين *s* و*p* لنقطة منفردة بصفتها تابعاً لقدرة وطاقة الإثارة. تُبدي أطياف الإثارة – المنخفضة خط انبعاث دقيق منفرد X1 يمكن إرجاعه إلى إعادة تجميع زوج وحيد إلكترون – ثقب في الطبقة-*s*. مع ازدياد الإضاءة، يصبح الانبعاث الثنائي الإيكساتون X2 مُسيطراً من جهة الطاقة – المنخفضة لـــ X1 بينما يضمحل نهائياً خط الإيكسايتون. ثم يتناقص انبعاث ثنائي الإيكسايتون (Biexciton)، بينما يظهر خط انبعاث جديد من طبقة-*s* عند طاقات أقل بقليل. تزامناً مع ذلك، يظهر انبعاث شديد من الطبقة-*p* عند طاقة أعلى بمقدار 50 meV. في التطور اللاحق للأطياف مع قدرة الإثارة، تجب ملاحظة سمّيتين مميزتين. (1) لوحظ فقط عدد محدود جداً من الخطوط الطيفية في انبعاث الطبقة-*p*. أولاً، ظهر خط انبعاث وحيد (X3)، ثُم استُبدل بخط الانبعاث هذا خطان (X4)، متبوعان بخطين آخرين بطاقتين متماثلتين جداً (X5). وأخيراً، استُبدل بهذين الخطين خط وحيد (X6). طاقات جميع هذه الخطوط هي نفسها تقريباً، والانفصالات بينها صغيرة مقارنةً بالانفصال في طبقات النقطة الكمومية.



الشكل 14.18 جرى الحصول على مطيافة متعدد الإيكسايتون لطبقة-*s* وطبقة-*p* لنقطة كمومية منفردة برسم للمحيط (contour plot) يقيس التغير في انبعاث نقطة كمومية منفردة من $In_{0.60}Ga_{0.40}As$ بدلالة قدرة الإيكسايتون وطاقته. تدل المناطق الساطعة على شدات انبعاث قوية، وتدل المناطق الباهتة (Blue regions) على شدات منخفضة. ولخفض انبعاث فنونات متعددة والتسخين، استُعملت طاقة إثارة بصرية قريبة جداً من أسفل طبقة الترطيب. جرى تغيير قدرة الإثارة من 50 nW الى 5 mW لإثارة ما بين إيكسايتون واحد وستة إيكسايتونات (من المرجع 49 بإذن من مجلات مكميلان Ltd).

وفي المقابل، توجد تغييرات مثيرة في عدد خطوط انبعاث الطبقة-*s* وفي طاقاتها. لوحظ خط انبعاث منفرد (X3) من الطبقة-*s* عندما يكون عدد ساكني الطبقة-*p* منخفضاً. يُستبدل بهذا الخط نطاق عريض (X4) مكون من أربعة خطوط انبعاث قوية، عندما ينفصل انبعاث الطبقة-*p* إلى اثنين. ومع زيادة الإضاءة، يعود هذا النطاق إلى الوضعية (X5) حيث يضمحل انبعاث الطبقة-*s* اضمحلالاً كاملاً تقريباً. تؤدي زيادة الإثارة أكثر إلى خط انبعاث وحيد (X6) من الطبقة-*s* عندما يكون هناك خط وحيد أيضاً من الطبقة-*p*. أُجريت حسابات للمساعدة في تعليل هذه النتائج وقد أظهرت المبدأ الأساسي للتناظرات

المخفية بصفتها قاعدة تحدد البنية الإلكترونية لمعقدات إلكترون – ثقب (Electron-hole complexes) في النقاط الكمومية. في هذا المعنى، تُماثل التناظرات المخفية قواعد هوند في الفيزياء الذرية.[67,49,47,46]

6.18 أجهزة النقطة الكمومية Quantum Dot Devices

نناقش في هذا القسم، أجهزة نقاط كمومية متنوعة وإمكانيات هكذا بنى نانوية في التطبيقات الإلكترونية البصرية. وبالفعل تمكن الاستفادة من عدة خواص فريدة مرتبطة بالنقاط الكمومية في التطبيقات الإلكترونية البصرية: كسب/توليف أطياف عريضة النطاق، سقسقة منخفضة (Low chirp)، حساسية منخفضة لدرجة الحرارة، عرض خط متجانس ضيِّق، ووسط كسب منيع للعيوب المادية.

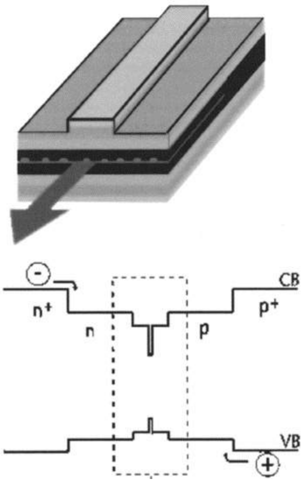
6.18.أ ليزرات النقطة الكمومية للأشعة تحت الحمراء القريبة (900nm-1.3µm)

Near infrared quantum dot lasers (900 nm-1.3 µm)

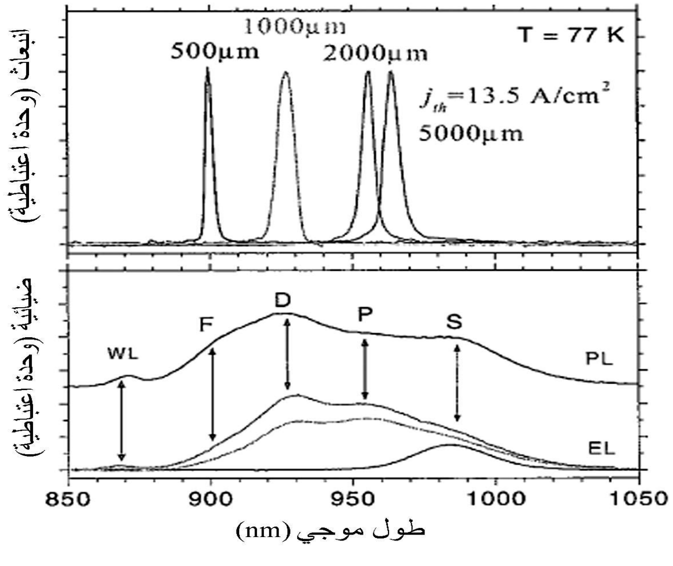
يمكن استعمال تقنية شطف الإنديوم التي نوقشت في القسم 4.18 لهندسة ليزرات نقطة كمومية ومجسات مع تحسين في الانتظام مشابه للذي رأيناه بواسطة TEM في الشكل 3.18. يمكن تنمية هذه النقاط الكمومية في المنطقة النشطة لديود ليزري نصف موصل *p-i-n*. كما هو موضّح في الشكل 15.18. جرى صنع الطبقات السفلى لليزر من مواد ذات فجوة نطاق أعلى مشوبة بالنوع-*n*. المنطقة النشطة هي عادة غير مشوبة، مع فجوة نطاق أخفض. وُضعت المنطقة النشطة مثل شطيرة بين الطبقات السفلى من نوع-*n* والطبقات العليا من نوع-*p* كما هو موضّح في مخطط النطاق أسفل الشكل 15.18. بتطبيق تحيُّز أمامي بين شريط التلامس الضيّق في الأعلى والتلامس الخلفي، يجري دفع الإلكترونات من الطبقات-*n* والثقوب من الطبقات -*p* نحو المنطقة المركزية النشطة. تسترخي الثقوب والإلكترونات في الحالات الكمومية، وتُعيد تجميع نفسها مُصدرة فوتونات. تحدث اللّيزَرَة (Lasing) من انبعاث محفّز ناتج من تغذية بصرية راجعة في التجويف المكون من شريط التلامس جانبياً، ومن الوجهين الأمامي والخلفي طولياً، ومن معامل الانكسار المرتفع للمنطقة النشطة في اتجاه التنمية. باستعمال دراسة عن شطف الإنديوم كما في الشكل 10.18، يمكن تصميم ديود ليزري ذي نقطة كمومية مع شطف

بالإنديوم منفّذ عند 3.0 nm لتوفير انبعاث حالة أرضية عند λ~980 nm مع أكوام من نقاط كمومية مصطفة ذاتياً بانتظام ومكونة من 7 طبقات منفصلة عن بعضها بمقدار 10.0 nm، وتؤدي الى انبعاث دقيق لحالة مُثارة. يبيّن الشكل 16.18 هكذا نتائج عند 77 K، ويبيِّن الشكل 17.18 النتائج الموافقة عند 300 K. يمكن بدون التباس تحديد الطبقات الصفريّة البُعد الداخلة في الانبعاث المُحفز عندما يزداد حقن التيار إلى ما فوق العتبة. وتُلاحَظ الليزَرَة في طبقات النقاط الكمومية العليا في حالة التجاويف الليزرية القصيرة، وهي تتقدم نحو الحالات الأرضية للنقاط الكمومية عند ازدياد طول التجويف (وسطُ كسبٍ أكبر). يمكن تحقيق عتبات منخفضة جداً لكثافة التيار (J_{th}). فمثلاً، عند 77 K، لدينا J_{th}=15 A/cm^2 في حالة تجويف ليزَرَة طوله 2 mm في الحالة المثارة الأولى (طبقة-*p*) و J_{th}=125 A/cm^2 في حالة تجويف ليزَرَة طوله 1 mm في الطبقة-*d*. عند 290 K تجويف ليزَرَة طوله 5 mm، جرت زيادة العتبة في هذا المثال إلى 430 A/cm^2 مع ليزَرَة في الطبقة-*d*، في حين كان لتجويف أقصر طوله 1 mm عتبة قدرها J_{th}=490 A/cm^2 في الطبقة-*f*.[13]

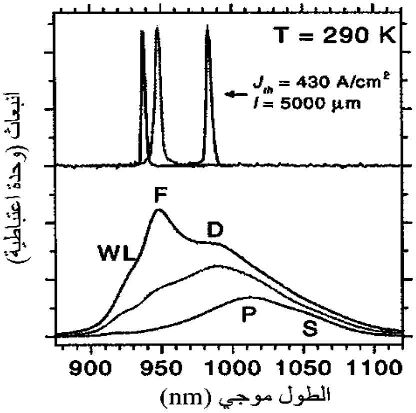
من الضروري تنمية طبقات التغطية العليا من بنية ليزر النقطة الكمومية عند درجة حرارة منخفضة (540°C~) لتفادي أي مزج داخلي إضافي للنقاط الكمومية في المكان. بالفعل، من المهم أيضاً التحكم بالمزج الداخلي للسبيكة بين النقطة الكمومية ومواد الحاجز أثناء التنمية، وخصوصاً في حالة الديودات الليزرية التي تتطلب عادة أزمنة تنمية طويلة بعد توضيع النقاط الكمومية. في حالة البنى الليزرية المنماة مع تغطية علوية عند درجة حرارة حوالى 540°C، يتطابق جيداً الانبعاث التلقائي للديود مع القيم المستهدفة المستنتجة من دراسة الشطف بالإنديوم كما يبين الشكل 10.18. ولكن، أُثبِتَ أنه يمكن أن يكون للمزج الداخلي للنقاط الكمومية تأثير قاطع على الخواص البصرية للبنى النانوية. فمثلاً، جرى استعمال بنية نقطة كمومية اختباريّة منماة مع معالجة حرارية في المكان عند درجة حرارة ركيزة قدرها 620°C لمدة 30 دقيقة، بهدف مُحاكاة نمو طبقات تغطية عند درجات حرارة تُستَعمل غالباً في تنمية GaAs بواسطة MBE. ظهر، في بنية النقطة الكمومية المنماة مع معالجة حرارية في المكان، انزياح في الطبقة-s بمقدار 94 meV وذلك مقارنةً ببنية مرجعية مُنماة بدون معالجة حرارية (انظر المرجع 13)، وكذلك ظهر انزياح في التباعد الطاقي بين المستويات الفرعية من 68 meV إلى 40 meV.



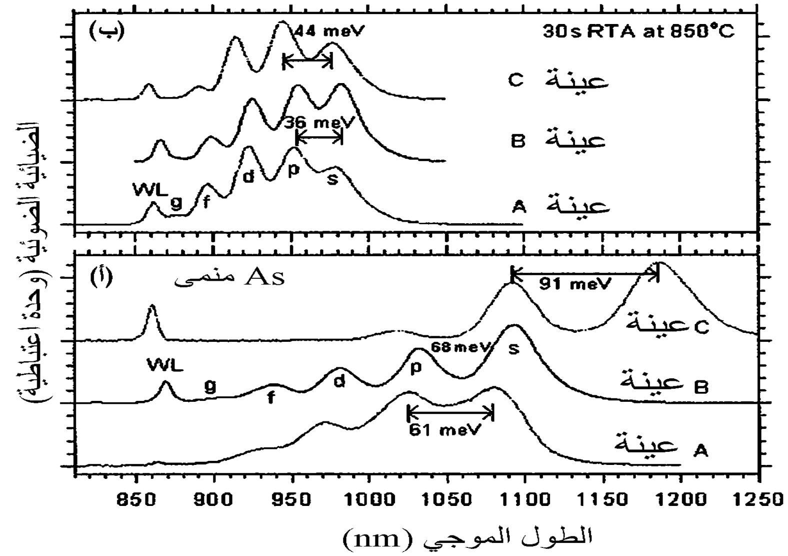
الشكل 15.18 رسم تخطيطي لديود ليزري نصف موصل *p-i-n* له نقاط كمومية في منطقته النشطة. مُثِّلَت المنطقة النشطة بالمنطقة الفاتحة اللون بين المنطقتين الداكنتين وسط المخطط العلوي. مُخطّط النطاق الموافق مبيّنٌ في الأسفل في حالة نطاق التوصيل (CB) ونطاق التكافؤ (VB).



الشكل 16.18 الليزَرَة عند 77 K في ليزرات المساحة العريضة ذات أكوام نقاط كمومية مُهندسة الشكل بحالات مثارة جيدة التمايز: الضيائية الكهربائية (EL) والضيائية الضوئية (PL) مبينتان (في الأسفل) لتحديد أي الطبقات الإلكترونية (*s* إلى *f* وطبقة الترطيب) هي الطبقة الليزرية عند أطوال تجاويف متنوعة (في الأعلى). تتكون الأجهزة من أكوام من 7 نقاط كمومية InAs/GaAs مع شطف بالإنديوم ومُباعدات GaAs عند 2.8 nm و10.4 nm (من المرجع 13 بإذن من المعهد الأمريكي للفيزياء).



الشكل 17.18 الليزَرَة عند 290 K في ليزرات المساحة العريضة ذات أكوام نقاط كمومية مُهندسة الشكل بحالات مثارة جيدة التمايز: أطياف الضيائية الكهربائية EL تحت العتبة مبينة (في الأسفل) لتحديد أي طبقة إلكترونية هي الليزرية (في الأعلى). العينة نفسها في الشكل 16.18. أطوال التجاويف هي 5 nm, 1 nm, 0.5 nm من اليسار إلى اليمين (من المرجع 13 بإذن من المعهد الأمريكي للفيزياء).



الشكل 18.18 المزج الحراري الداخلي لنقاط كمومية ذات تباعدات طاقية بين المستويات الفرعية مختلفة . (أ) أطياف ملء الحالة تبيِّن الضيائية الضوئية PL لعينات منماة A و B و C جرى الحصول عليها عند درجات حرارة للركيزة 530°C و 515°C و480°C~ على التوالي. (ب) العينات نفسها وقد مزجت داخلياً مع RTA مدة 30 s عند 850°C (من المرجع 68 بإذن من المعهد الأمريكي للفيزياء).

أظهرت دراسات أكثر تفصيلاً على المزج الداخلي للنقاط الكمومية على وجود 3 تأثيرات أساسية للمزج الداخلي للنقاط الكمومية المجمعة ذاتياً من InAs/GaAs.[68.3] باستعمال معالجة حرارية سريعة لتحفيز المزج داخل السبيكة على عينات منمّاة: (1) يمكن توليف التباعد الطاقي بين المستويات الفرعية بين 90 meV~ و 25 meV، (2) ويمكن الحصول على انزياحات قوية نحو الأزرق (إلى 200 meV~)، (3) وتمكن ملاحظة تضيُّق واضح في الانبعاث الموسّع بغير تجانس (نزولاً إلى 12 meV~). على سبيل المثال، يعرض الشكل 18.18.أ نتائج عينات نقاط كمومية InAs/GaAs مختلفة منماة، لها تباعد طاقي بين المستويات الفرعية قدره 61 meV (العينة A)، أو 68 meV (العينة B)، أو 91 meV (العينة C). جرى الحصول على التباعدات (Spacing) الطاقية المختلفة بين المستويات الفرعية للعينات المنماة بواسطة ضبط درجة حرارة الركيزة أثناء تكوّن النقاط الكمومية لتغيير حجمها عند التوازن.[10,11,50] يبيّن الشكل 18.18.ب تأثيرات المزج الداخلي للنقاط الكمومية باستعمال 30 s من المعالجة الحرارية السريعة عند 850°C لتحقيق انتشار داخلي للنقاط الكمومية من InAs في حواجز GaAs. من الواضح أن مستويات الطاقة للنقاط الكمومية الممزوجة داخلياً من العينات المختلفة هي أكثر تماثلاً بعد المزج الداخلي. فمثلاً تراوح الفرق في الطاقة بين الحالات الأرضية (طبقة-*s*) للعينات المختلفة مما يزيد على 100 meV للعينات المنماة إلى حوالى بضعة meV بعد المزج الداخلي. ومع ذلك، في هذا المثال، العينة C التي كان لها أصلاً التباعد الطاقي الأكبر بين المستويات الفرعية، بقيت العينة تمتلك أكبر طاقة جانبية كمومية بعد المزج الداخلي. تدل بنى الطبقات الدقيقة والشديدة التي لوحظت في الضيائية الضوئية للعينات الممزوجة داخلياً أن النقاط الكمومية احتفظت بكثافة حالاتها الصفرية البُعد بعد انتشار الكمون. لم تُلحظ تغيّرات واضحة في شدة الضيائية الضوئية PL للنقاط الكمومية الممزوجة داخلياً. نُقِل كذلك على أن سلوكاً يشبه سلوك البئر الكمومي قد لوحظ في ظروف مزج داخلي أعلى و/أو لوحظ انخفاض في الضيائية الضوئية عُزيا الى تكوُّن خلوع (Dislocations). مثل هذه الآثار الحاسمة هي ظاهرياً ليست موجودة في حالة بنى نانوية ذات نوعية عالية وكثافة مستوية منخفضة في مجموعة النقاط الكمومية البدئيّة [10,51,52] (Initial).

يمكن أيضاً تنمية ليزرات نقطة كمومية لحوالى 1.3 µm باستعمال نظام مواد InAs/GaAs. بالفعل، لقد نالت ليزرات النقطة الكمومية 1.3 ميكرون اهتماماً كبيراً بسبب التطبيقات الإلكترونية البصرية للاتصالات. في الحقيقة، إن ليزرات النقطة الكمومية 1.3

ميكرون هي مجرد نوع مختلف من النقاط الكمومية InAs/GaAs للأشعة تحت الحمراء القريبة جرى الحصول عليه باستعمال تنويعات بسيطة أثناء تنمية النقاط الكمومية أو مواد التغطية (Cladding). يمكن الحصول على انبعاث 1300 nm عند درجة حرارة الغرفة باستعمال شطف بعيد بالإنديوم (انظر القسم 4.18، إنه يؤدي إلى فصل أكثر للإنديوم)، و/أو بإسلوب مكافئ، باستعمال سبائك ذات تركيز قليل للــInGaAs بالقرب من النقاط الكمومية.[69-76] بدلاً من ذلك، جرّب بعضهم استعمال سبائك InGaAs لتكوين نقاط كمومية.[77,78] عموماً، في حالة ليزرات النقطة الكمومية InAs/GaAs، حُصِلَ على أفضل الأداءات في حالة الباعثات ذات الأطوال الموجية الأعلى. ذلك عائد جزئياً إلى أنّ الجمع بين انبعاث أطوال موجية ذات طاقة منخفضة وحواجز عالية يؤدي إلى تباعدات طاقيّة كبيرة بين المستويات الفرعية وحصر جيد للحاملة في حالة بنى حصر هجينة منفصلة، ومن ثَم إلى انبعاث حراري أيوني (ترميوني) ودرجة حرارة تبريد سريع (Quenching) منخفضة للانبعاث المشع. لذلك لوحظت قيم قياسيّة لعتبات شدّة التيار في حالة ليزرات النقطة الكمومية ذات انبعاث عند حوالى 1.3 ميكرون، مترافقة مع استقرار جيد لدرجات الحرارة المميّزة (T_0).[79-81] إنّ حقيقة كون أداء ليزرات النقطة الكمومية 1.3 ميكرون قد فاق أداء مثيلاتها المعتمدة على البئر الكمومي هي حقيقة مثيرة، إلا أنّ تقانة البئر الكمومي ناضجة جداً، وراسخة رسوخاً جيداً في حالة انبعاث عند 1.3 ميكرون، ومن غير المتوقع أن يُستعاض عنها في المستقبل القريب.

6.18.ب ليزرات النقطة الكمومية ذات الانبعاث الأحمر

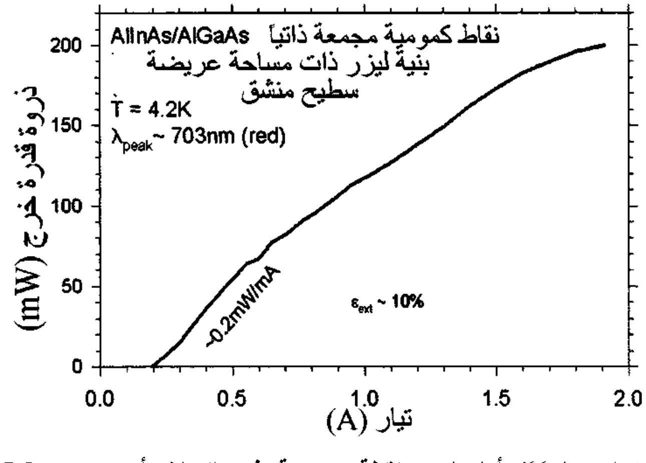
Red-emitting quantum dot lasers

يمكن تغيير سبائك النقطة الكمومية V-III للحصول على انبعاث في مجال واسع من الأطوال الموجية. فمثلاً، جرى تبيان انبعاث مرئي محفز في ليزرات نقطة كمومية نصف موصلة.[12] يجري الحصول على نقاط كمومية مجمعة ذاتياً ذات انبعاث أحمر باستعمال سبائك InAlAs عالية الانفعال[82,64] في حواجز AlGaAs فوق ركيزة GaAs. يبيِّن الشكل 19.18، على سبيل المثال، أن الحوامل المحقونة كهربائياً، من المناطق المشوبة في بنية حصر هجينة منفصلة، يمكن أن تتحلّل حرارياً بشكل فعّال إلى حالات نقاط كمومية صفرية البعد، ويُلاحَظ انبعاث محفَّز حوالى 700 nm مع عتبة كثافة تيار في مدى kW/cm^2، وذلك في حالة أولى لليزرات النقطة الكمومية ذات الانبعاث الأحمر[12] التي كان

لها كفاءة خارجية حوالى 10% عند درجة حرارة منخفضة وقدرة ذروة موجة شبه مستمرة quasi-CW أكبر من 200 mW (خرج موجة مستمرة بصفتها تقابل الموجة النابضة). ساعد تطوير إضافي في تحسين العتبات وتبعيّة العتبات لدرجة الحرارة.[24,66,83] يتعلق ذلك بمقدار ارتفاع الحاجز للنقاط المرئية، ذات الحصر الضحل نسبياً، وفقاً لطاقة التنشيط (E_b) وللتوزيع غير المتجانس [مرجع 1e]

$$PL(E,T) = \frac{Ce^{-((E-E_0)/\Gamma)^2}}{1+\alpha e^{-(E_b-E)/kT)}} \qquad (1.18)$$

حيث تتبع شدة الضيائية الضوئية PL لدرجة الحرارة (T) وللطاقة (E) منسوبة إلى مركز التوزيع (E_0) ذي توسّع قدره (Γ). ساعدت دراسات إضافية في تحسين انتظام النقاط الكمومية المكوَّنة من سبائك ثلاثية (ternary alloys)، حيث يمكن أن تُسبّب تقلبات السبيكة العشوائية توسّعاً غير متجانس.[84]



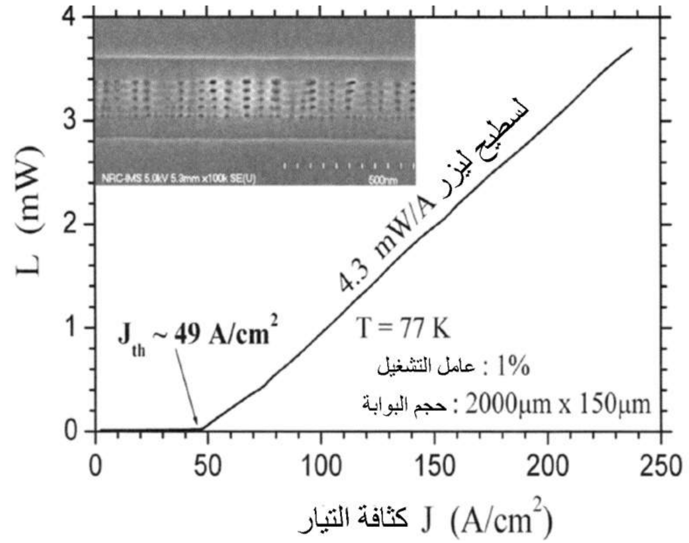
الشكل 19.18 خواص ليزَرَة أول ليزر نقطة كمومية ذي انبعاث أحمر حتى 200 mW في شبه-CW عند درجة حرارة منخفضة (من المرجع 12 بإذن من الجمعية الأمريكية لتقدم العلوم).

6.18.ج ليزرات نقطة كمومية لانبعاث 1.5 μm~

Quantum dot lasers for ~1.5 micron emission

كما نوقش في القسم 1.18.أ، تكمن التطبيقات الإلكترونية البصرية الأكثر أهمية في مكونات الاتصالات، مع سيطرة في النطاق-C (1520 nm إلى 1565 nm) وأيضاً في النطاق-L (1565 nm إلى 1610 nm). وفي حالة الحصر الثلاثي الأبعاد، يمكن التعامل مع

هذا المجال المهم في الاتصالات باستعمال نظام مواد InAs/InP.[85] الركيزة هي InP في حين تبقى النقاط الكمومية مصنعة من InAs منفعل. يمكن صنع الحاجز من InGaAsP رُباعي (Quaternary) [86–88] أو من InGaAlAs [26] (بالطبع، ستؤدي الحواجز المصنعة من IGaAlAs ذي نطاق فجوة منخفض إلى انبعاث أطوال موجية طويلة وقد وجد أنها تنبعث عند حوالى 1.9 ميكرون[89]). فمثلاً، يبيِّن الشكل 20.18 رسماً بيانياً لقدرة الخرج بدلالة كثافة التيار في حالة ليزر نقطة كمومية InAs/InGaAsP/InP منمّى بواسطة CBE، ذي انبعاث عند حوالى 1640 nm. وكذلك يبيِّن الشكل نفسه صورة مقطع عرضي TEM للمنطقة النشطة حيث النقاط الكمومية بديهية ومنتظمة إلى حد ما. لا تزال هناك حاجة إلى تحقيق تقدم بهدف الحصول على قيم منخفضة جداً للعتبة كما كان الحال بالنسبة إلى ليزرات النقطة الكمومية القائمة على GaAs، [79–81] ولكن نظام المواد InAs/InP واعد إذْ لم يُدرس بالقدر الذي دُرس فيه نظام InAs/GaAs.



الشكل 20.18 جرى التوصل إلى مجال موجات الاتصالات بليزرات نقاط كمومية InAs/InGaAsP/Inp. رسم بياني لقدرة الخرج بدلالة كثافة التيار لليزر QD منمى بواسطة CBE ذي انبعاث عند 1640 nm~. صورة مقطع عرضي SEM للمنطقة النشطة في الأعلى (من المرجع 86 بإذن من المعهد الأمريكي للفيزياء).

تُمثّل السقسقة (Chirp) مشكلة مشتركة في التطبيقات التي تستعمل ديودات ليزر على أساس بئر كمومي مضمن مباشرة. تسبب السقسقة توسيعاً في طيف أطوال موجات الخرج وزيادة في عرض خط الليزر عند ترددات عالية لدورات الفتح والإغلاق (On and

(off cycles. إنّ عروض الخطوط الضيقة أمرٌ مطلوب بهدف زيادة التسامح في التشتت اللوني (Chromatic disperssion) داخل الليف وزيادة مسافة الانتشار في مرسلات الاتصالات. خاصة أخرى مفيدة وفريدة لليزرات النقطة الكمومية هي ملاحظة سقسقة أصغر في حالة الليزرات المولفة[90]، أو عامل تحسين صغير لعرض الخط - = α $4\pi/\lambda(dn/dN)(dg/dN)^{-1}$ حيث g هو الكسب. يمكن أن ينتج من قيم عالية لـــ α إلى دليل مضاد في ليزرات الشريط الضيق، وتركيز – ذاتي وخيطية (Filamentation) في ليزرات المساحة الواسعة، وسقسقة تحت التعديل.[91] لقد وجد، بعكس حالة الآبار الكمومية التي تحقق أعلى كسب عند كثافة تيار منخفضة وينخفض تدريجياً مع ازدياد الكثافة، أنّه في حالة ليزرات النقطة الكمومية، يزداد الكسب بأسلوب فوق خطي حتى نقطة إشباع الكسب. أما قيم α الصغيرة فهي نتيجة طيف الكسب المتناظر للنقاط الكمومية.

المثير للاهتمام أيضاً هو حقيقة أن ليزرات النقطة الكمومية قد وجدت أكثر متانة أمام الإشعاعات وأكثر مرونة بتأثير عيوب الانتشار لأن الكسب متموضع في الفضاء.[92,93] أظهرت ديودات ليزر بالنقاط الكمومية المعرضة للإشعاع ليزَرَةً أعلى بمرتبتي كِبر من الحد الأعلى للجرعة الإشعاعية التي تتحملها أجهزة البئر الكمومي. تنتج استجابة العطب المحسنة للبنى القائمة على النقطة الكمومية من التجميع الفعال للإلكترونات والثقوب وتموضع بواسطة النقاط الكمومية في المنطقة النشطة، مما يؤدي إلى الحد من انتقال الحاملة إلى مراكز غير مشعة. ذلك يجعل من البنية الهندسية لأجهزة النقطة الكمومية أكثر ملائمةً للاستعمال في بيئات مشعة وفي التطبيقات العالية القدرة، حيث تعزّز السيرورات غير المشعة تحلل أجهزة البئر الكمومي التقليدية أو إخفاقها.

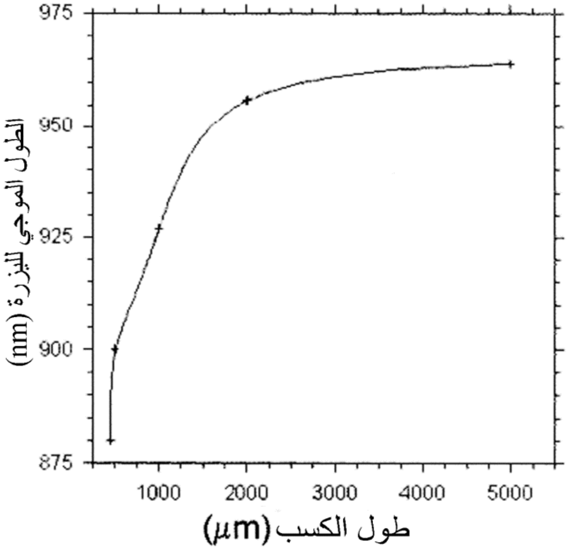
وأخيراً، إنّ الخاصية الأكثر إثارة للاهتمام، التي تتفرد فيها النقاط الكمومية والأنظمة المشابهة للذرية، هي اتساع مجال التوليف التي سوف نناقشها في القسم التالي.

6.18.د ليزرات النقطة الكمومية القابلة للتوليف توليفاً واسعاً

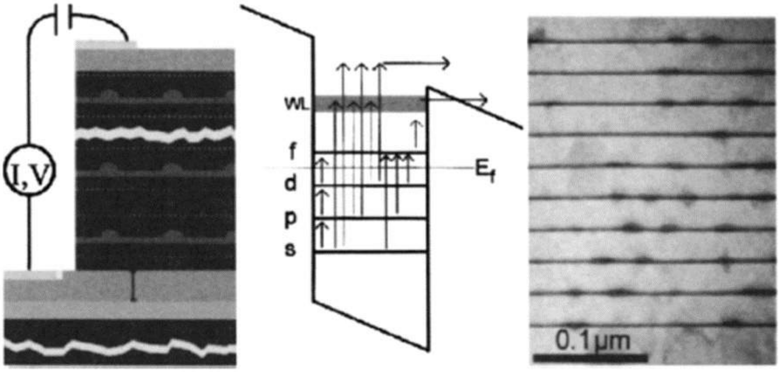
Widely tunable quantum dot lasers

يقود الحصر الكمومي إلى واحدة من أهم خواص ليزرات النقطة الكمومية وأكثرها فرادة : إنّ طيفها قابل للتوليف توليفاً واسعاً. إن طيف كسب النقطة الكمومية العريض قابل للتطبيق على مصادر الليزر القابلة للتوليف وعلى المضخمات البصرية نصف الموصلة (Semiconductor Optical Amplifiers-SOA). بالفعل، تدين ليزرات

النقطة الكمومية بطيف كسبها العريض إلى تشابهها مع الذرات الاصطناعية وللخاصية الجوهرية المتمثلة في إمكان إشباع كثافة حالاتها في مجال عريض من الطاقة. حصلنا على العرض الأبسط لظاهرة كسب النقطة الكمومية العريض أثناء ضخ ليزر فابري – بيرو عند كثافات تيار عالية، حيث لوحظت ليزرة عريضة النطاق وصلت إلى عشرات النانومترات.[24] يمكن أيضاً الحصول على ليزَرَة عند أطوال موجية مختلفة باستعمال تجاويف ليزرية مختلفة الأطوال، كما بُيِّن في حالة ليزرات أشعة تحت الأحمر القريب في الشكلين 16.18 و 17.18 أعلاه. على سبيل المثال، يوضِّح الشكل 21.18 توليفاً على مدى 85 nm، تم الحصول عليه بتغيير طول تجويف المساحة العريضة في ليزرات النقطة الكمومية فابري بيرو InAs/GaAs. للتحكم بطول موجة الليزَرَة، يمكن استعمال تشكيل ذي تجويف خارجي. يحتاج سطيح خرج ديود الليزر أن يكون مطلياً بمضاد انعكاس، وأن يُغذى الطول الموجي المتجاوب تغذية راجعة من عنصر مُشتِّت يمكن توليفه لانتقاء تردد الليزر. في البنى النانوية ذات الحصر الثلاثي الأبعاد كالنقاط الكمومية المجمعة ذاتياً، يمكن إشباع جميع الحالات الصفرية البعد من الحالة الأرضية (طبقة-s) وحتى حالات طبقة الترطيب. وقد تبيّن أنّ هذا الملء لجميع حالات النقطة الكمومية يؤدي إلى توليف على طول مجال من الأطوال الموجية عرضه 200 nm أو حتى بما يزيد على 300 nm، ذلك تبعاً لهندسة مستويات طاقة النقطة الكمومية.



الشكل 21.18 التوليف الواسع لليزرات نقطة كمومية (فوق 85 nm) بتغيير أطوال التجويف.



الشكل 22.18 مخطط بنية مجس ضوئي للأشعة تحت الحمراء (IP) (إلى اليسار)، ومخطط طاقته (الوسط) وصورة مقطع عرضي TEM للطبقات العشر السفلى لتجهيزة نقطة كمومية IP من 50 طبقة InAs/GaAs (العينة A). جرى فصل النقاط الكمومية المجمعة ذاتياً بحواجز مشوبة بالتعديل لإسكان الطبقات المنخفضة للنقاط الكمومية. ينتج من الانتقالات من حالات النقطة الكمومية إلى طبقة الترطيب أو إلى المتصل (continuum) تحسس تحت الأحمر مع استجابة للورود الناظمي (مكيَّف من المرجع 94، بإذن من المعهد الأمريكي للفيزياء).

6.18.هـ المجسات الضوئية ذات النقاط الكمومية

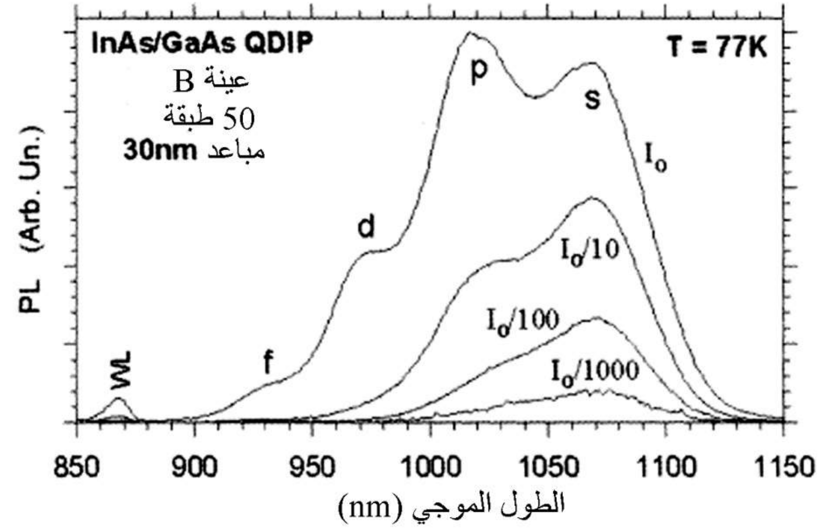
Quantum dot photodetectors

يبيِّن الشكل 22.18، إلى اليسار، مخطط بنية مجس ضوئي للأشعة تحت الحمراء ذي نقاط كمومية (Quantum Dot Infrared Photodetector–QDIP) (مؤسّس على انتقالات ضمن النطاق، أو بشكل مكافئ، انتقالات بين المستويات الفرعية). بالتشابه مع المجس الضوئي للأشعة تحت الحمراء من نمط البئر الكمومي (Quantum well infrared photodetector–QWIP)، يتكون المجس الضوئي للأشعة تحت الحمراء ذي النقاط الكمومية من طبقات متعددة بين الجامع والباعث.[94–96] جرت إشابة الجامع والباعث ليتصرفا بصفتهما خزانين للحاملات المشحونة ولتوصيل التيار اثناء التحسس وللتشغيل تحت تحيُّز مطبّق. يجري إدخال الحاملات المشحونة في طبقات النقطة الكمومية إما بواسطة إشابة الحواجز و/أو طبقات النقاط، وبعد إعادة توزيع الحاملات المشحونة وإحكام ضبط مستوى فيرمي (E_f). يُحكم ضبط مستوى الإشابة في المناطق المختلفة للتجهيزة ومخطط الإشابة بغية تحديد مستوى فيرمي بحيث تحتل الحاملاتُ المشحونة العددَ المرغوب من حالات النقاط الكمومية لتحقيق تحسس في المجال المستهدف من الأطوال

الموجية. على سبيل المثال، يصوِّر وسط الشكل 22.18 مخطط نطاق الطاقة لنقطة كمومية ذات أربع طبقات تحت حالات طبقة الترطيب (WL) الثنائية الأبعاد. النتائج مبيَّنة أدناه في حالة نقاط كمومية InAs مجمعة ذاتياً منفصلة عن بعضها البعض بحواجز Ga(Al)As التي جرت إشابتها بالتعديل لإسكان الطبقات المنخفضة في النقاط الكمومية. كما نوقش في الأقسام السابقة، يمكن ضبط حجم وعدد النقاط الكمومية في وحدة المساحة بواسطة موسطات التنمية بالتلازم مع الإشابة لتحقيق مجال التحسس المرغوب مع أَمْثَلَة كفاءة التحسس عند الأطوال الموجية موضوع الاهتمام. على سبيل المثال، يمكن استعمال درجة حرارة النمو لضبط الحجم والشكل (انظر الشكل 13.18) في حين يمكن استعمال مقدار المادة المنفعلة الموضَّعة للتحكم بكثافة النقاط الكمومية[10,51,92,97]. ينتج من الانتقالات من حالات النقطة الكمومية المسكونة إلى الطبقة الرطبة أو إلى الحالات المتّصلة (Continuum states) تحسسٌ للأشعة تحت الحمراء، كما يبيّن الشكل 22.18. وبالمثل، يجري اختيار مادة الحاجز، وضبط ارتفاعها، وسماكتها بالتلازم مع حجم النقاط كمومية لتحديد مجال التحسس. فمثلاً، يبين يمين الشكل 22.18 مقطعاً عرضياً TEM لــ "عينة A" ذات نقاط كمومية InAs منفصلة بحواجز GaAs سماكتها 30 nm منماة على ركيزة GaAs (100). جرى استعمال تقيلية حزمة جزيئية (Moleular Beam Epitaxy) لتوضيع ما يكافئ 0.54 nm من InAs لتكوين النقاط الكمومية عند T~520°C، متبوعة بإيقاف للتنمية مدة 60 s.[10,28] جرى صنع أجهزة التحسس الضوئية للأشعة تحت الحمراء ذات النقاط الكمومية هذه فيها 50 طبقة نقاط كمومية. جرى صنع أجهزة ميزا (Mesa devices) باستعمال تقنيات التصنيع الميكروي المعياري لــ GaAs. جرى تحديد الميزا بواسطة التنميش الكيميائي الرطب. صُنِع التلامسان في الأعلى والأسفل بواسطة توضيع Ni/Ge/Au متبوع بمعالجة حرارية. لإجراء القياسات البصرية، جرى تركيب الأجهزة في كريوستات (Cryostat) (وعاء ذو درجة حرارة منخفضة جداً) درجة حرارته متغيّرة. جرى الحصول على الأطياف بواسطة مطياف تحويل فورييه (Fourier transform spectrometer) مع مصدر كروي للأشعة تحت الحمراء. تُبيِّن صورة TEM في الشكل 22.18 الطبقات السفلى العشر، وهي مُمثّلة لصور TEM الأخرى التي جرى الحصول عليها في أماكن أخرى في الطبقات العليا. للنقاط الكمومية قطر قدره 20±3 nm وهي ليست مترابطة (كما هو متوقع لمُباعد قدره 30 nm): لم يُلحظ أساساً اصطفاف شاقولي بين مختلف الطبقات.

يبيِّن الشكل 23.18 نتائج مطيافية ملء الحالة في درجة حرارة منخفضة لبنية مُحِس ضوئي للأشعة تحت الحمراء ذي نقاط كمومية مُشابه صُنع باستعمال 50 طبقة

نقاط كمومية InAs مع مُباعدات GaAs بسماكة 30 nm ("العينة B"). بزيادة شدة الإثارة من بضعة W/cm^2 إلى بضعة kW/cm^2، جرى تدريجياً إسكان مستويات طاقة النقاط الكمومية الأخفض، وتمكن ملاحظة طبقات جيدة التمايز شبه – ذرية *f, d, p, s* في الضيائية الضوئية مع تباعد طاقي بين المستويات الفرعية الإيكسايتونية حوالى 58 meV، وانبعاث لطبقة الترطيب، كما نوقش في القسم 3.18. تبرهن ملاحظة الحالات المثارة الجيدة التمايز بوضوح على أنّ النقاط الكمومية هي إلى حدٍّ ما منتظمة من طبقة إلى الطبقة التي تليها، حتى في حالة كومة مكونة من 50 طبقة بسماكة إجمالية من 1.5 μm.

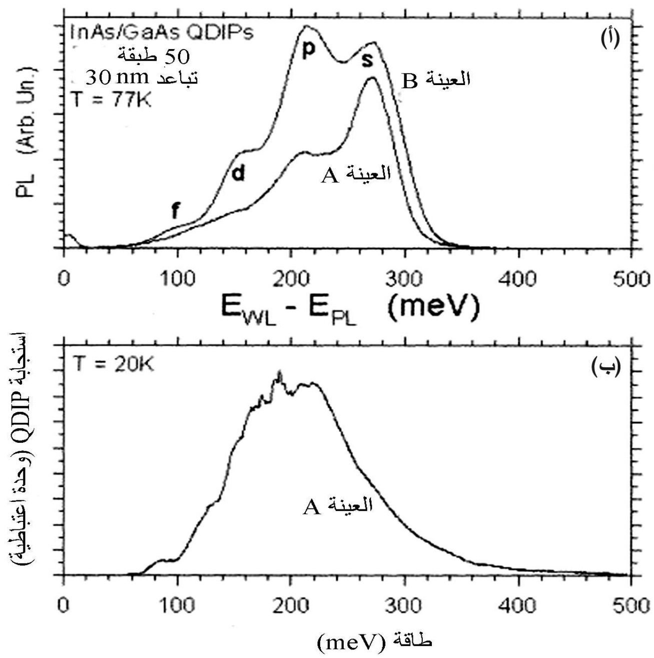


الشكل 23.18 مجهرية ملء الحالة تعرض حالات صفرية البُعد لمحس ضوئي للأشعة تحت الحمراء ذي نقاط كمومية InAs/GaAs. حُصِلَ على الضيائية الضوئية (PL) عند 77 K مثارة بطول موجي 532 nm وI_0 من بضعة kW/cm^2 (من المرجع 94 بإذن من المعهد الأمريكي للفيزياء).

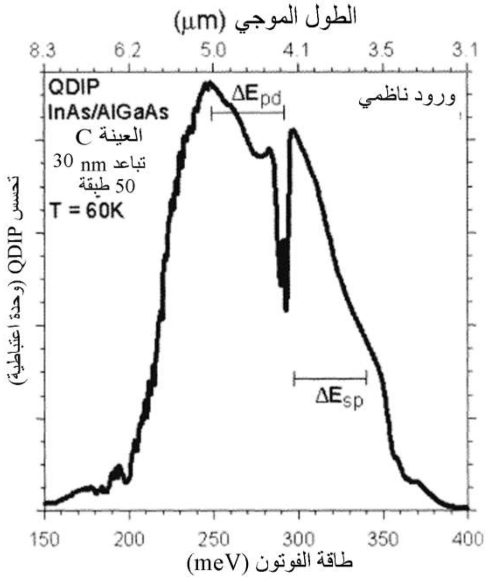
يعرض الشكل 24.18.أ شدات الإثارة الأعلى لأطياف الضيائية الضوئية للعينتين A وB مع محور الطاقة مرسوم نسبةً لانتقال طبقة الترطيب وتمكن مقارنته بالاستجابة المُقاسة للمحس الضوئي للأشعة تحت الحمراء ذات النقاط الكمومية المرسومة في الشكل

24.18.ب. في حالة النقاط الكمومية InAs/GaAs للعينتين A وB، يكون أعلى فارق في الطاقة بين إيكسايتونات الطبقة-s وطبقة الترطيب أصغر من ($\lambda \sim 4.1\ \mu$ m). طاقة الانتقال للإلكترونات المثارة من الطبقة-s إلى طبقة الترطيب هي بالفعل أصغر من ذلك لأن الضيائية الضوئية PL تفحص إجمالي الطاقات المكممة للإلكترونات والثقوب، في حين يشمل تحسس الأشعة تحت الحمراء حالات الإلكترون فقط. يتوقع ألا تزيد الطاقات المكممة للثقوب على نصف تلك الخاصة بالإلكترونات.[47] بناءً على ذلك، تصل استجابة المحس الضوئي للأشعة تحت الحمراء ذي النقاط الكمومية في الشكل 24.18.ب إلى الذروة عند طاقة أصغر من توزيع الطبقة-s المرسوم بيانياً في الشكل 24.18.أ مع حد أقصى يقع في مجال الطاقة من 140 meV~ إلى 280 meV~. ذلك يوحي إلى أن الحد الأعلى لاستجابة المحس الضوئي للأشعة تحت الحمراء ذي النقاط الكمومية يوافق أساساً انتقال الإلكترونات التي تحتل الطبقات *s* و*p* المثارة إلى طبقة الترطيب. تُعزى سمات الضجيج في المحس الضوئي للأشعة تحت الحمراء ذي النقاط الكمومية في المنطقة 160-220 meV إلى الامتصاص الجوي المتبقي. يوافق ذيل الطاقة المرتفعة الممتد إلى حوالى 500 meV~ إلى الانتقالات من حالات النقطة الكمومية مباشرة إلى الحالات المتصلة فوق حاجز GaAs كما هو موضَّح في مخطط الطاقة في الشكل 22.18. يُحدَّد قطع الطاقة المنخفضة بواسطة مستوى الإشابة الذي يرفع مستوى فيرمي ليقترب من طاقة طبقة الترطيب. فمثلاً، المنكب الصغير عند 90 meV~ في الشكل 24.18.ب هو على الأرجح ناتج من الامتلاء الجزئي للطبقة-*f*. يلزم أكثر من ستة إلكترونات لكل نقطة كمومية لملء الطبقة-*f*، حيث كان تركيز الإشابة الإسمي 250 إلكترون\$\mu m^2$. انطلاقاً من هذه القيم، قُدِّرتْ كثافة النقاط الكمومية بأنها أقل من 60~ نقطة كمومية\$\mu m^2$ تقريباً. يتلاءم ذلك مع الكثافة الملحوظة نموذجياً في صورة منظر– مستوي TEM في مثل شروط التنمية هذه.[10]

خاصية مهمة لأجهزة QPID مقارنةً بالبنى القائمة على البئر الكمومي هو أنّ بإمكانها تحسس ضوء وارد ناظمياً. لمّا كان اتجاه الحصر في الآبار الكمومية عمودياً على الركيزة، كان اتجاه المجال الكهربائي للضوء الوارد ناظمياً على الركيزة موازياً للركيزة ولا يمكنه، من ثَمّ، إثارة المستويات الكمومية للبئر الكمومي. يمكن لأجهزة QWIP أن تحسس فقط الضوء الذي له مركّبة استقطاب عمودية على الركيزة.



الشكل 24.18 تحسس ورود ناظمي لمُحِسات ضوئية لأشعة تحت الحمراء ذات نقاط كمومية InAs/GaAs. (أ) موقع الطبقات الإلكترونية نسبة لطاقة WL. (ب) استجابة النقطة الكمومية IP المقاسة في العينة A (من المرجع 94 بإذن من المعهد الأمريكي للفيزياء).

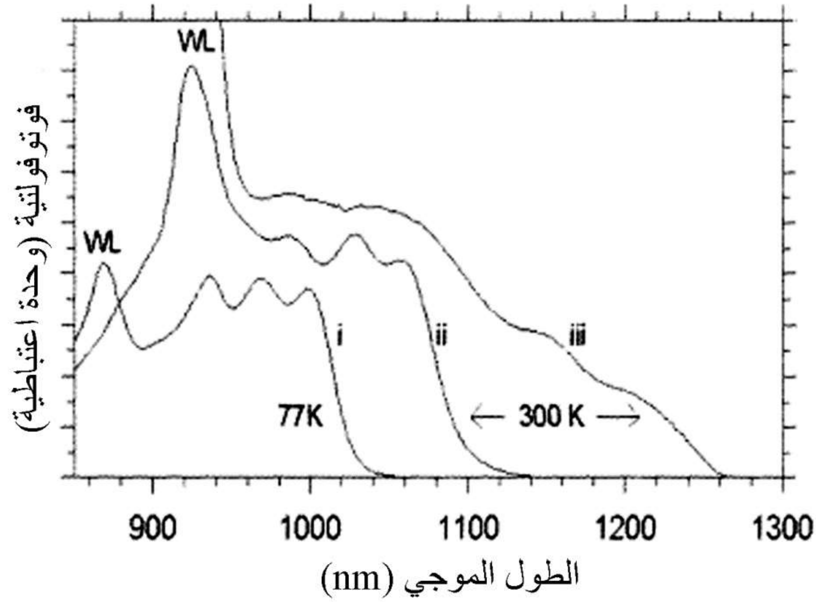


الشكل 25.18 تحسس ورود ناظمي في مُحِس ضوئي لأشعة تحت الحمراء ذي نقاط كمومية InAs/GaAs عند 60 K (من المرجع 94 بإذن من المعهد الأمريكي للفيزياء).

كما أشير إليه أعلاه، يمكن اختيار مادة الحاجز لتغيير مجال طاقة التحسس في المحس الضوئي للأشعة تحت الحمراء ذي النقاط الكمومية. يبيِّن الشكل 25.18 مثالاً آخر على محس ضوئي للأشعة تحت الحمراء ذي نقطة كمومية ("العينة C") مع تحسس ورود ناظمي. في هذه الحالة، جرى إقحام النقاط الكمومية في حواجز $Al_{0.33}Ga_{0.67}As$ مع إشابة مضمنة قدرها $n\sim1x10^{11}\ cm^{-2}$. انزاحت الاستجابة الطيفية نحو الطاقات العالية، مع ذروة عند ~250 meV (5.0 µm). يحتوي الطيف أيضاً على انحدار قوي (Dip) ناتج من الامتصاص الجوي، ولكن يبدو أنه يحتوي أيضاً ثلاث سمات مميزة. فإذا افترضنا أن هذه السمات الثلاث توافق انتقالات من الطبقات *s* و*p* و **d** إلى ذات المستوى الأعلى (طبقة الترطيب مثلاً)، عندها يمكن استخلاص تباعد طاقي بين المستويات الفرعية للإلكترونات ΔE_{sp} ~ 42 meV وΔE_{pd} ~ 50 meV. قيست الاستجابية (Responsivity) عند 80 K، وجرى الحصول على قيم أعلى من 0.1 A/W في حالة فرق كمون حوالى 3 V ~ عند طول موجة تحسس قدرها $\lambda_{detection}$= 5 µm .

للمحسات الضوئية للأشعة تحت الحمراء ذات النقاط الكمومية مجال استجابة أوسع في الأشعة تحت الحمراء مقارنةً بتصاميم المحسات الضوئية للأشعة تحت الحمراء ذات البئر الكمومي. بالفعل، تنمو النقاط الكمومية المجمعة ذاتياً نمواً طبيعياً (أو يمكن أن تنمى عمداً) مع توسيع غير متجانس نتيجة الحجم، أو التكوين، أو الانفعال. وعلى نحو أكثر أهمية، بالإضافة إلى التوسيع غير المتجانس، توفر المحسات الضوئية للأشعة تحت الحمراء ذات النقاط الكمومية مجال استجابة أوسع لأن الكثافة المختزلة للحالات تؤدي إلى تنوع في الانتقالات الممكنة التي، تبعاً لحالات إشغال النقطة الكمومية، يمكن أن تساهم في التحسس والتي تقود بشكل فعّال إلى توسيع متجانس أكبر. للمقارنة، العرض الطيفي لمحس ضوئي للأشعة تحت الحمراء على أساس بئر كمومي نموذجي هو حوالى $\Delta\lambda/\lambda$~20% عند نقطة نصف تغطية، في حين يكون $\Delta\lambda/\lambda$~40% في حالة المحس الضوئي للأشعة تحت الحمراء ذي النقاط الكمومية في الشكل 25.18. في العديد من التطبيقات، ستكون الاستجابة الإجمالية متناسبة مع الاستجابة المتكاملة مع الطول الموجي، التي يجب أن تكون أعلى بمعامل متناسب طرداً مع عرض النطاق في الاستجابة. وعليه، لأن المحسات الضوئية للأشعة تحت الحمراء ذات النقاط الكمومية حساسة عند الورود الناظمي، ولها مجالات استجابة عريضة، فهي واعدة للتطبيقات وأصبحت حقل اهتمام العديد من مجموعات أبحاث.[98-100] للتحسس في المجال المرئي وتحت الأحمر القريب،

يمكن تنمية النقاط الكمومية في بنى *p-i-n* أو *n-i-n* ملائمة يمكن أن تستفيد من الامتصاص الإيكسايتوني بين النطاقات في البنى النانوية الصفرية البعد.[101]



الشكل 26.18 انتقالات بين النطاقات صفرية البعد مقاسة بواسطة دائرة فوتوفولتية مفتوحة عبر ديودات ليزرية ذات نقاط كمومية: (i) 77 K في حالة كومة من 14، مشطوفة بالإنديوم عند 5.0 nm (الليزر المبين في صورة TEM في الشكل 3.18)، (ii) الليزر نفسه عند 300 K، و(iii) ديود ليزري مع طبقة وحيدة من مشطوفة بالإنديوم عند 8.5 nm مع حالة أرضية لنقطة كمومية قريبة من 1.3 μm عند 300 K (من المرجع 48 بإذن من SPIE).

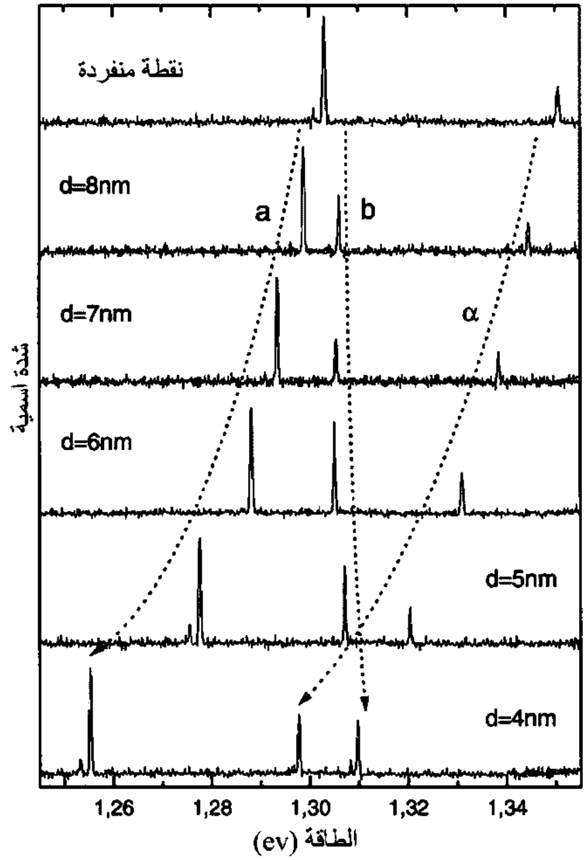
يبيِّن الشكل 26.18 الفوتوفولتية (Photvoltage) المقاسة لدارة مُفتوحة عند درجة حرارة منخفضة (المنحنى i) وعند درجة حرارة الغرفة (المنحنى ii) للديود الليزري ذي النقاط الكمومية المبيَّن في صورة TEM في الشكل 3.18. لوحظت بنى طبقات جيدة التمايز وتمكن مقارنتها بالنتائج التي حُصل عليها في الضيائية الضوئية (PL) أو في الضيائية الكهربائية (EL). تعطي الفوتوفولتية قياساً للامتصاص عندما تكون كثافة الحالة الصفرية البعد خالية من الحاملات. بناءً على ذلك، تعطي الفوتوفولتية نتائج حول البنية الطبقية عندما تكون خالية. يجب أن يكون ذلك أقرب إلى صورة جسيم وحيد (كما نوقش في الشكلين 5.18 و 6.18)، ويمكن لأطياف الفوتوفولتية أن تقارن بمجهرية ملء الحالة وأطياف الليزَرَة لتحقيق فهم أفضل للأفعال المتبادلة بين متعددات الإيكساتونات.

الفوتوفولتية أداةٌ مفيدة لتوصيف الحالات الصفرية البعد في الديودات الليزرية. فمثلاً، يبيِّن المنحنى iii في الشكل 26.18 ديوداً ليزرياً ذا طبقة وحيدة من الإنديوم المشطوف عند 8.5 nm (انظر مثلاً الشكل 10.18) وحالة أرضية للنقطة الكمومية قريبة من 1.3 μm عند 300 K، وحالات مثارة تحت طبقة الترطيب تصل إلى الذروة عند λ~920 nm.

ز.6.18 نقاط كمومية مقرونة وجزيئات إيكسايتونية اصطناعية

Coupled quantum dots and artifical excitonic molecules

أتاحت النقاط الكمومية المصطفة ذاتياً بانتظام، التي حُصِل عليها بتقنية شطف الإنديوم المبينة في الشكل 3.18، فرصة لإنتاج نقاط كمومية مقرونة عن طريق تخفيض إضافي في سماكة المباعد لتحقيق تنمية متقاربة لطبقتين أو أكثر من النقاط الكمومية المتطابقة قدر الإمكان.[45] لقد أُثبتَ أنه يمكن الحصول على جزيئات اصطناعية باستعمال مثل هذه المجموعات من النقاط الكمومية المقرونة ذات الطبقات الإلكترونية المعرّفة جيداً. يمكن تغيير قوة الإقران بين الحالات الصفرية البعد بتغيير المسافة بين طبقتين من النقاط الكمومية InAs/GaAs المكدسة المجمعة ذاتياً. في حالة النقاط الكمومية ذات الإقران القوي المنماة مع مباعد قدره 4 nm، تكشف مجهرية ملء الحالة عن انزياح في الحالة المتناظرة للنقطة الكمومية إلى الطاقات الأخفض بحوالى 23 meV. حالات طبقة الترطيب هي أيضاً مقرونة بشدة بسبب الحصر الضحل، مما يؤدي إلى انزياح حالتها المتناظرة بحوالى 26 meV نحو الأحمر.[45] جرى أيضاً تنفيذ مطيافية نقطة كمومية منفردة[49] على زوج من النقاط الكمومية المقرونة بسماكات مباعد مختلفة لإجراء دراسة إضافية لتشابك الحالات الكمومية المنخفضة البعد/الاصطفاف الذاتي الشاقولي للنقاط الكمومية. جرى تتبع التشابك (Entanglement) بصفته دالة لقوة الإقران، وجرى قياس الإقران بوصفه انفصاماً في خط الانبعاث/لزوج وحيد من النقاط الكمومية المتشابكة. يبيّن الشكل 27.18 مثل هذه النتائج، إذ يُلاحَظ انفصام طاقي يفوق 30 meV في حالة طبقات نقطة كمومية متباعدة بمقدار 4 nm.[102] يمكن إجراء دراسات إضافية، ويمكن صنع أجهزة لتوليف الإقران بواسطة مجال كهربائي مطبق. هناك اهتمام كبير في معالجة المعلومات الكمومية باستعمال مثل هذه النقاط الكمومية المقرونة، حيث تكون البوابةُ الكمومية، التي تُستعمل لتشبيك حالات بيتتين كموميتين اثنتين، لبنةَ البناء المفتاحية لصنع معالج كمومي.[103]



الشكل 27.18 أطياف انبعاث جزيئات نقاط كمومية منفردة عند T = 60 K عند تباعد طبقات نقاط *d* متغيّر من 8 nm الى 4 nm. وقد دُرِست أيضاً نقطة كمومية منفردة بصفتها مرجعاً (الرسم الأعلى). إن إقران الحالات بديهي في حالة انفصال طاقي قدره 30 meV للتباعد الأقرب الذي قدره 4 nm (من المرجع 102 بإذن من الجمعية الأمريكية لتقدم العلوم).

ح.6.18 تأثيرات الحقل الكهربائي و"الذواكر البصرية"

Electric field effects and "Optical Memories"

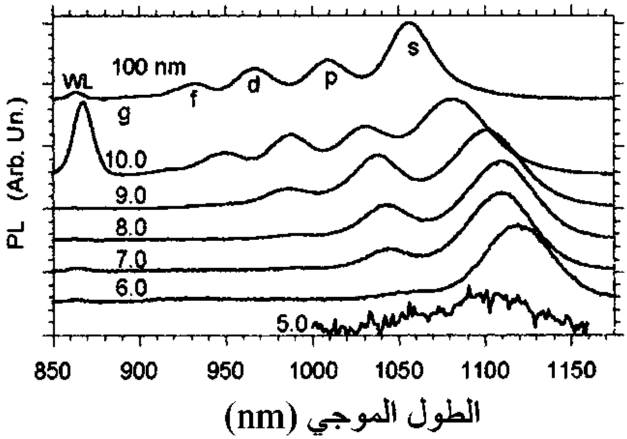
تلتقف النقاط الكمومية نصف الموصلة المجمعة ذاتياً التقافاً فعّالاً الحاملات الضوئية في حالات صفرية البعد ومتموضعة مكانياً. تمتلك معظم سطوح نصف الموصل حالات متموضعة عند سطحها. ولكن عادة ما يُعاد تجميع الحاملات المحتجزة عند السطح، بدون إشعاع، مبددةً حاملات ضوئية مولَّدة بالقرب من السطح في غياب التخمل (Passivation). السطح هو أيضاً ذو كمون عالٍ فعلياً، ويمكن أن يشوش مستويات الطاقة

للبنى الكمومية الهجينة قرب السطح.[104] لهذه الأسباب، جرت دراسة الآبار الكمومية قرب السطح لملاحظة انزياحات مستويات الطاقة المكممة ولدراسة خواص الأجهزة ذات سماكات الأغطية المنتهية.

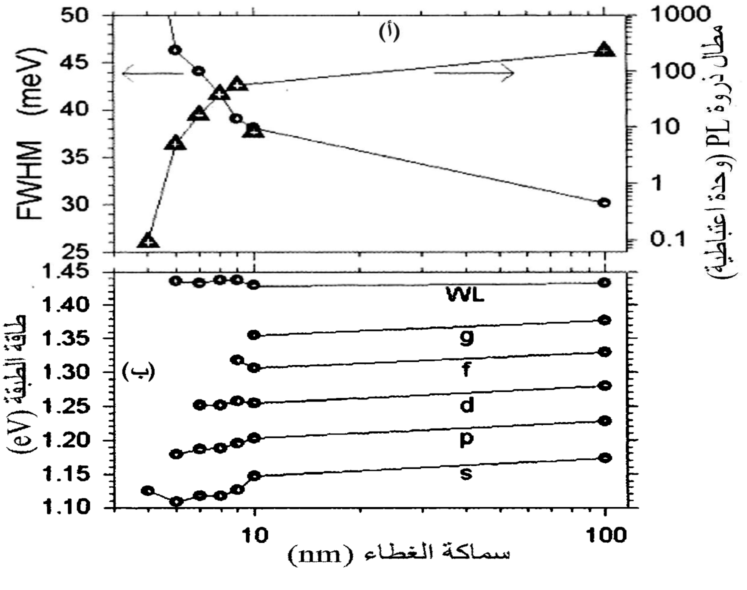
مثيرة للاهتمام أيضاً دراسة كيف يؤثر السطح في الخواص البصرية للنقاط الكمومية[105,106] حيث حُذفت في هذه الحالة حركة الحاملات في المستوى (In-plane). لهذه الغاية، جرت تنمية عينات نقاط كمومية InAs/GaAs منفعلة تُبدي بنى طبقية دقيقة مع طبقات غطاء رقيقة من GaAs. علاوة على ذلك، توفر أيضاً مثل هذه الدراسات معلومات مفيدة عن الحالة ذات الصلة الموافقة لاستعمال ميسات (Mesas) صغيرة لوصف عدد النقاط الكمومية المجمعة ذاتياً المفحوصة في دراسات النقطة الكمومية المنفردة.[1,49] وُجِد أن حالات النقطة الكمومية تنزاح بداية إلى الأحمر عندما تقترب كثيراً من السطح، لأن الغطاء الرقيق يسمح باسترخاء جزئي لانفعال النقطة الكمومية. يؤدي التنافس بين تلقف الحاملات الضوئية في النقاط الكمومية وحالات السطح إلى تناقص واضح في انبعاث النقطة الكمومية في حالة أغطية أرق من 10 nm~. وكذلك، يؤدي انتقال الحاملات بين النقاط الكمومية والسطح إلى بروز تأثيرات ذاكرة بصرية مثيرة للاهتمام تدوم عدة دقائق في مقياس الزمن.

أزيح الستار عن مستويات طاقة النقاط الكمومية القريبة من السطح بملاحظة الطبقات الإلكترونية لمجموعة نقاط كمومية باستعمال مطيافية ملء الحالة؛[1-9,47] فمثلاً، يبيِّن الشكل 28.18 أطياف ضيائية ضوئية (PL) عند درجة حرارة منخفضة، التي حُصِلَ عليها عند شدة إثارة من بضعة kW/cm^2، في حالة نقاط كمومية مع شطف-إنديوم عند 5.0 nm وسماكة غطاء بين 100 nm و5.0 nm. تُظهر الأطياف 5 طبقات جيدة التمايز (*g, f, d, p, s*)، كما يمكن أن يلاحظ عادة في حالة مجموعة نقاط كمومية جيدة التجانس، مصحوبة بانبعاث من طبقة الترطيب. للنقاط الكمومية المجمعة ذاتياً ذات الغطاء السميك كمون مذبذب توافقي يؤدي إلى تباعد طاقي بين المستويات الفرعية حوالى 55 meV. مع انخفاض سماكة الغطاء من 10.0 nm إلى 6.0 nm، يُلحظ تغيُّرٌ واضح في الخواص البصرية للنقاط الكمومية بالقرب من السطح هو الانزياح نحو الأحمر لجميع الحالات الصفرية البعد، كما هو مبين في الشكل 28.18. لوحظت انزياحات مشابهة نحو الأحمر في النقاط الكمومية InAs المضمّنة بأغطية InGaAs رقيقة.[105] يُفسَّر الانزياح نحو الطاقات الأخفض إذا كان الغطاء الأرق يسمح باسترخاء جزئي لانفعال InAs. ولكن يتوقع عند الحد، حيث الغطاء رقيق كفاية للسماح للكمون السطحي المرتفع أن يشوش الدوال الموجية للنقطة الكمومية، حدوث انزياح نحو الأزرق لمستويات طاقة النقطة

الكمومية. في حالة الغطاء الأرق، يتنافس التأثيران (انزياح نحو الأحمر من استرخاء الانفعال وانزياح نحو الأزرق من الكمون السطحي المرتفع) ومع ذلك، تبقى شدة الضيائية الضوئية ضعيفة جداً في حالة الغطاء ذي 5.0 nm.



الشكل 28.18 مطيافية ملء حالة لنقاط كمومية InAs/GaAs قرب السطح مغطاة بسماكة الغطاء مشار إليها. جرت إثارة أطياف PL عند 77 K ببضعة kW/cm^2، واستعملت موازنات شاقولية للإيضاح. (من المرجع 106 بإذن من المعهد الأمريكي للفيزياء).



الشكل 29.18 في (أ) تغير نصف الحد الأقصى الكامل (Full-with-Half-Maximum-FWHM) ومطال الضيائية الضوئية PL تبعاً لسماكة الغطاء. وفي (ب) تغير موقع الطبقات *g, f, d, p, s*، طبقة الترطيب (WL) تبعاً لسماكة الغطاء (من المرجع 106 بإذن من المعهد الأمريكي للفيزياء).

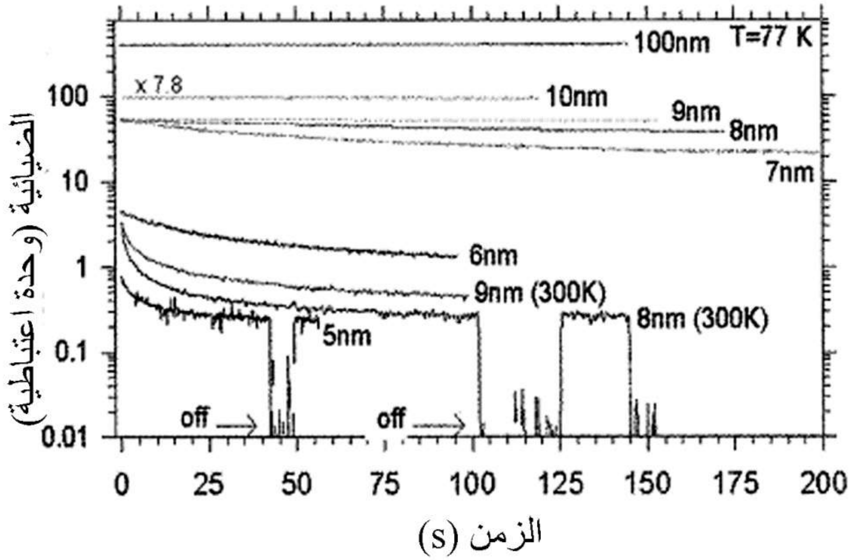
يلخص الشكل 29.18 تغير الخواص البصرية تبعاً لسماكة الغطاء. يبيّن الشكل 29.18.أ التغيرات في التوسع غير المتجانس للمجموعة (المحور إلى اليسار)، والتغيرات في شدة الضيائية الضوئية PL (المحور إلى اليمين). هناك ازدياد متدرج في التوسع غير المتجانس مع انخفاض سماكة الغطاء، مما يزيد من عرض خط الضيائية الضوئية للطبقة-s من 30 meV إلى ما يزيد على 46 meV. تشير الزيادة في التوسع غير المتجانس إلى تغيّرات أكبر في المحيط الإلكتروني للنقاط الكمومية الأقرب إلى السطح. من غير المحتمل أن تعود هذه الزيادة في التوسع غير المتجانس إلى زيادة في عرض الخط المتجانس للنقاط الكمومية المنفردة التي هي عادة أصغر بأكثر من مرتبتين في الكِبَر. أما الاسترخاء الجزئي للانفعال في طبقة الغطاء الرقيقة، التي تسبب الانزياح نحو الأحمر، فهو على الأرجح السبب في ازدياد التوسع غير المتجانس. فمثلاً، يمكن أن تكون مستويات طاقة النقاط الكمومية القريبة من السطح أكثر حساسية لتوزع النقاط الكمومية المجاورة. ولقد لوحظ أن التوزيع العشوائي في المستوي للنقاط الكمومية يساهم في التوسع غير المتجانس للمجموعة.[52,97]

يبيِّن المحور إلى اليمين في الشكل 29.18.أ الانخفاض المستمر في شدة الضيائية الضوئية بما يفوق 3 مرتبات في الكِبَر مع اقتراب نمو النقاط الكمومية من السطح. يشبه كبت الضيائية الضوئية للنقاط الكمومية (PL Quenching) بالقرب من السطح، كبت الضيائية الضوئية الملاحظ في حالة الآبار الكمومية بالقرب من السطح. بالفعل، إنّ الأعمار المشعة وأزمنة التلقف، في حالة النقاط الكمومية أو الآبار الكمومية، قابلة للمقارنة بالنسبة إلى معدلات إعادة التجمع السطحي غير المشعة. يعطي الشكل 29.18.ب تفاصيل أكثر عن موقع طبقات النقاط الكمومية. بالإضافة إلى انزياح مستويات الطاقة نحو الأحمر التي نوقشت أعلاه، تمكن ملاحظة ازدياد دقيق في التباعد الطاقي بين المستويات الفرعية (من 55 meV إلى أكثر من 65 meV~). زيادة التباعد الطاقي بين المستويات الفرعية، والانزياح الطفيف نحو الأزرق في حالة الغطاء الأرق، هي على الأرجح ناتجة من الكمون المرتفع المؤثر في مستويات الطاقة لطبقات النقاط الكمومية المنماة قرب السطح.

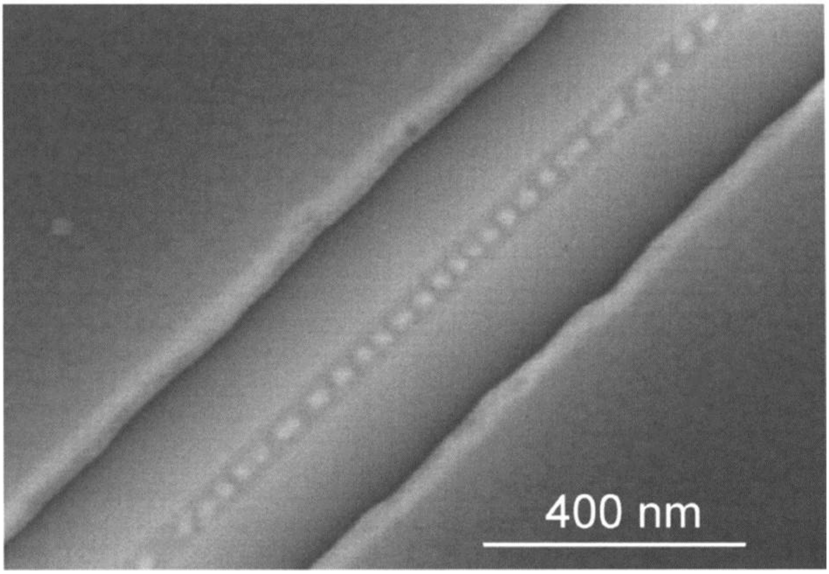
يبيّن الشكل 30.18 تغير مطال الضيائية الضوئية للطبقة-s مع الزمن عندما تثار بشدة ثابتة من بضعة kW/cm^2. لا تتغيّر شدة الضيائية الضوئية مع الزمن في حالة غطاء سماكته 10.0 nm أو أكثر (100 nm). بالمقابل، لوحظ تناقص في الضيائية الضوئية للحالة

المستقرة مع الزمن في حالة العينات ذات الغطاء الذي سماكته 9.0 nm أو أقل، وذلك إلى جانب تأثيرات ذاكرة بصرية دامت بضعة دقائق. ويكون كبت الحاملات الضوئية المولَّدة أسرع في حالة الأغطية ذات السماكات أصغر ودرجات الحرارة الأعلى. يبقى تأثير الذاكرة عدة دقائق (مثلاً، "off" في الشكل 30.18)، ولكن تسترجع تدريجياً بالكامل شدة الضيائية الضوئية عندما لا تثار النقاط الكمومية بصرياً بضع عشرات من الدقائق.

يمكن أيضاً استعمال إثارات منخفضة جداً لمراقبة أو "لقراءة" استرجاع منطقة نقطة كمومية "مكتوبة". يُعاكس هذا المفعول مفعول حجب الحاملات البصرية.[107] هنا، في حالة النقاط الكمومية القريبة من السطح، تساهم الحاملات البصرية في تكوين حقل كهربائي في الداخل. ينشأ الحقل من فصل الشحنات بعد انتقال الحاملات بين حالات النقطة الكمومية وحالات السطح.



الشكل 30.18 مفاعيل الذاكرة البصرية التي تدوم عدة دقائق في النقاط الكمومية القريبة من السطح عند 77 K و300 K. تُثار الضيائية الضوئية بشدة ثابتة من بضعة kW/cm^2، وتتناقص مع الزمن في حالة غطاء سماكته 9.0 nm أو أصغر. ويكون انتقال الحاملة البصرية أسرع في حالة غطاء سماكته أصغر أو عند درجات حرارة أعلى (من المرجع 106 بإذن من المعهد الأمريكي للفيزياء).

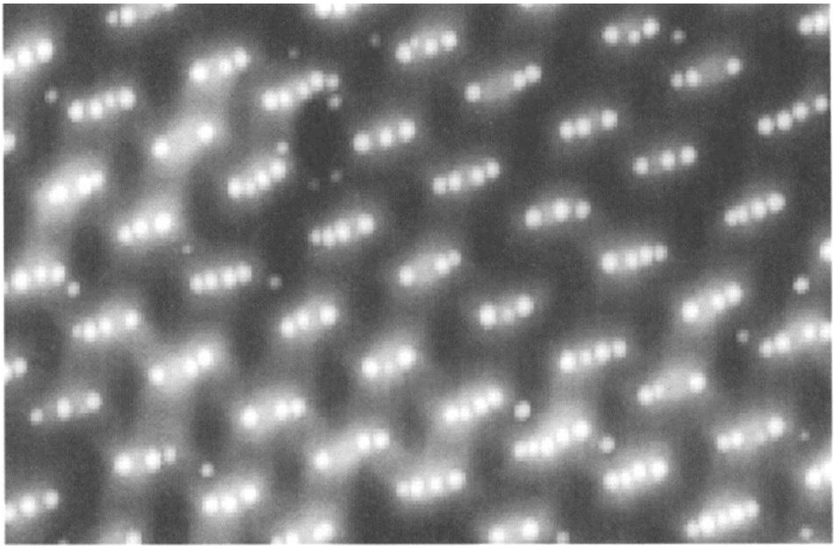


الشكل 31.18 هندسة موقع التنوية لنقاط كمومية InAs/GaAs مجمعة ذاتياً باستعمال بنية الحرف (*ridge structure*) (من المرجع 108 بإذن من المؤسسة الأمريكية للفراغ).

7.18 هندسة الموقع للبنى النانوية لنقطة كمومية

Site engineering of quantum dot nanostructures

من المرغوب، في بعض التطبيقات، أن تكون لدينا المقدرة على توضيع النقاط الكمومية في الفضاء وفق ترتيب أو نمط معيّنين. يمكن استعمال هندسة مواقع التنوية لتحقيق الترتيب المكاني لنقاط كمومية مجمعة ذاتياً. فمثلاً جرى استعمال تقيلية انتقائية المنطقة وحركية الإنديوم غير المتماثلة المناحي لتكوين حروف ضيقة وتعزيز تكون نقاط كمومية متموضعة في صف وحيد فوق هكذا حروف.[108-110] يعرض الشكل 31.18 عرضاً جميلاً لهكذا خط من النقاط الكمومية. وبالمثل، صُنعتْ صفيفة منتظمة من نقاط كمومية مجمعة ذاتياً في مجموعة بيتروف (Petroff's group)، حيث جُمعت وسطياً كلّ ثلاث أو أربع نقاط كمومية مرتبة فوق ميسات (*Mesas*) مصنعة ميكروياً، كما هو مبين في الشكل 32.18 .[111]



الشكل 32.18 هندسة موقع التنوية لنقاط كمومية InAs/GaAs مجمعة ذاتياً باستعمال صفيفة من بنى ميسا (من المرجع 111 بإذن من المعهد الأمريكي للفيزياء).

8.18 ملخص Summary

تمثل البنى النانوية لنقاط كمومية نصف موصلة تطبيقاً مهماً للتقانة النانوية في الإلكترونيات البصرية. أظهرت النقاط الكمومية المجمعة ذاتياً خواص فريدة ذات صلة بتشابهها مع الذرات الاصطناعية. إنها متوافقة مع تقانة أنصاف الموصلات المعيارية V-III وليس لها عيوب إضافية. تمتلك هذه البنى النانوية حجوماً صغيرة مما يقتضي طاقات حصر كبيرة (أعلى من الطاقة الحرارية عند درجة حرارة الغرفة). لا يقتصر التحدي في التطبيقات الإلكترونية البصرية فقط على تخطي أداء أجهزة البئر الكمومي الثنائي الأبعاد. فمثلاً، تُعدّ إزاحة المكوّنات الإلكترونية البصرية ذات البئر الكمومي في تطبيقات الاتصالات لصالح ليزرات WDM عند 1.5 ميكرون أو ليزرات عند 1.3 ميكرون تحدياً كبيراً. إنّ هذه الأجهزة التقليدية مُثبتة جيداً في سوق ناضجة وتمثل تكاليف تأهيل أجهزة جديدة في المقياس نانوي حاجزاً مهماً. الفرص هي إذن في البحث عن خواص فريدة مثل كسب عرض النطاق، وأطياف التوليف، والسقسقة المنخفضة، وحساسية درجة الحرارة المنخفضة، وعرض الخط المتجانس الضيِّق، ووسط كسب مقاومٍ للعيوب المادية.

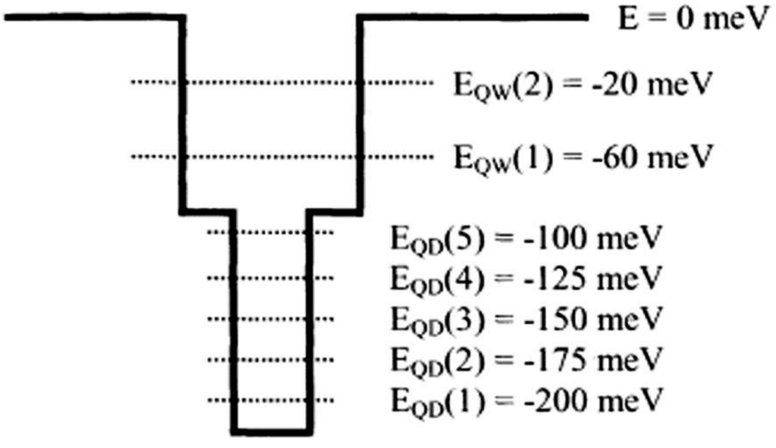
يمكن تحقيق هكذا بنى نانوية قائمة على أجهزة نقاط كمومية مجمعة ذاتياً مع خواص صفرية البعد حقيقية، وانتظام جيد، وحصر قوي للحاملة بممارسة تحكم جيد

بموسطات النمو أثناء تقيلية البنى النانوية المجمعة ذاتياً. إن ملاحظة عدد من الحالات المثارة الجيدة التمايز هو وجه الاستحقاق الأساسي للبنى نصف الموصلة المتغايرة القائمة على نقاط كمومية. من الواضح أنه يمكن تطوير ليزرات نقطة كمومية لها بنى طبقات إلكترونية دقيقة مع عتبات ليزَرَة منخفضة متحيزة إلى الأمام. بالمماثلة، تشمل التطبيقات المحتملة إمكانية تحسس سريع في التحيز العكسي، ومحسات ضوئية للأشعة تحت الحمراء ذات نقاط كمومية مع استجابة عريضة لورود ناظمي، وبنى نانوية مع تأثيرات ذاكرة مهمة باستعمال نقاط كمومية قريبة من السطح أو بنى نقطة كمومية مقرونة. إضافة لذلك، يمكن استعمال المزج الداخلي للسبائك لإنتاج تغييرات شاملة في الخواص الإلكترونية للنقاط الكمومية، بما يشمل انزياحاً واضحاً نحو الأزرق، وتضييقاً في التوسع غير المتجانس، وتباعداً طاقياً بين المستويات الفرعية في نظام مواد InAs/GaAs.

أسئلة Questions

1- كثافة الحالات وملء الحالة

سمحت طريقة التنمية التقيلية لفولمير–ويبر (Volmer – Weber) بالتكوين المباشر لبنى نقاط كمومية (بدون أي نمو ثنائي الأبعاد تحت النقطة الكمومية). تخيل أنه يمكن تنمية مجموعة كاملة من هكذا نقاط كمومية (لجميع النقاط الحجم نفسه وكثافة الحالات نفسها)، بكثافة قدرها $2x10^{10}$ cm^{-2}، في وسط بئر كمومي متموضع عند 100 nm تحت سطح العينة. افترض أن المواضع الناتجة لمستويات الطاقة هي كما صورت تخطيطياً أدناه.



أ- افترض أن خواص المادة في حالة البنية المغايرة مشابهة لــ GaAs وأن للنقاط الكمومية طيف طاقة مذبذب التوافقي. احسب كثافة حالات الإلكترون للبنية وعدد الحالات المتاحة قبل الإشباع في الحالات الثلاثية الأبعاد.

ب- يستخدم الخط الأخضر لليزر أرغون لإجراء بعض مطيافية ملء الحالة. مفترضاً استرخاء فعالاً إلى الحالات الأدنى المتاحة ومعدل إعادة تجميع مشع بين النطاقات من 1.0 ns مع خزان لانهائي من الثقوب، قدّر شدة الإثارة المطلوبة لــ (i) ملء جميع الحالات الصفرية الأبعاد و(ii) لملء حتى 10 meV فوق حالة البئر الكمومي الثاني [أي (2) E_{QW}].

ت- ناقش بإيجاز بعض القضايا والآليات الممكنة المتعلقة بالاسترخاء الفعال للحاملات إلى الحالات الأدنى المتاحة في هكذا بنية.

2- الانبعاث الأيوني الحراري في مجموعة نقاطة كمومية

أ- عدّل المعادلة 1.18 في القسم 6.18.ب لمُحاكاة انبعاث مجموعة نقاط كمومية لها 4 حالات صفرية الأبعاد (F, D, P, S).

ب- ارسم بيانياً الانبعاث الضيائي الضوئي لهكذا مجموعة نقطة كمومية عند درجات حرارة متنوعة مفترضاً تباعداً طاقياً متساوياً بين المستويات الفرعية قدره 50 meV، وأن طبقة النقطة الكمومية الأعلى تقع تحت طبقة الترطيب بمقدار 50 meV، ومفترضاً أيضاً فقداً أيونياً حرارياً للحاملات عن طريق طبقة الترطيب.

3- المزج الداخلي

غالباً ما يُنمذج المزج الداخلي (Intermixing) لسبيكة، كما نوقش في الشكل 18.18، باستعمال نموذج فيك (***Fick***) للانتشار. يمكن كتابة مكونات السبيكة المنتشرة على طول محور النمو المحمول على المحور الإحداثي z كما يلي:

$$X(z) = X_0+\tfrac{1}{2}\sum_i X_i\{\mathrm{erf}[(L_z^i + 2(z - z_0^i))/4L_d] + \mathrm{erf}[(L_z^i - 2(z - z_0^i))/4L_d]\}$$

حيث X_0 هو تركيز نمو السبيكة في الحاجز، L_d هو طول الانتشار، X_i هو تركيز نمو السبيكة في القطعة ذات الرقم i التي عرضها L_z^i متمركزة عند $z = z_0^i$ ويرمز erf[] إلى دالة الخطأ. يجدري استنتاج نمط فجوة النطاق والكتل الفعالة المتعلقة بالموقع من نمط التركيب $X(z)$. ارسم بيانياً تركيز السبيكة عند أطوال انتشار متنوعة L_d في حالة بئر كمومي InAs/GaAs 3.0 nm.

References المراجع

1. a) S. Fafard, R. Leon, D. Leonard, J. L. Merz, and P. M. Petroff, *Physical Review B*: vol. 52, 5752 (1995); b) Ibidem, *Physical Review B*: vol. 50, 8086 (1994); c) Ibidem, *Superlattices and Microstructures*: vol. 16, 303 (1994); d) S. Fafard, D. Leonard, J. M. Merz, and P. M. Petroff, *Applied Physics Letters*: 65, 1388 (1994); e) S. Fafard, S. Raymond, G. Wang, R. Leon, D. Leonard, S. Charbonneau, J. L. Merz, P. M. Petroff, and J. E. Bowers, *Surface Science*: vol. 361 (1996), p. 778

2. K. Mukai, N. Ohtsuka, H. Shoji, M. Sugawara, *Applied Physics Letters*: vol. 68 (1996), p. 3013.

3. R. Leon, S. Fafard, P. G. Piva, S. Ruvimov, Z. Liliental-Weber, *Physical Review B*: vol. 58, R4262 (1998).

4. S. Raymond, P. Hawrylak, C. Gould, S. Fafard, A. Sachrajda, M. Potemski, A. Wojs, S. Charbonneau, D. Leonard, P. M. Petroff and J. L. Merz, *Solid State Communications:* vol. 101 (1997), p. 883.

5 G. Park, O. B. Shchekin, D. L. Huffaker, D. G. Deppe, *Applied Physics Letters*: vol. 73 (1998), p. 3351.

6. Y. Sugiyama, Y. Nakata, T. Futatsugi, M. Sugawara, Y. Awano, N. Yokoyama, *Japanese Journal of Applied Physics*: vol. 36 (1997), L158.

7. M. Grundmann, N. N. Ledentsov, O. Stier, D. Bimberg, V. M. Ustinov, P. S. Kopev, and Zh. I. Alferov, *Applied Physics Letters*: vol. 68 (1996), p. 979.

8. S. Raymond, X. Guo, J. L. Merz, and S. Fafard, *Physical Review B*: vol. 59 (1999), p. 7624.

9. H. Lipsanen, M. Sopanen, J. Ahopelto, *Physical Review B*: vol. 51 (1995), p. 13868.

10. S. Fafard, Z. R. Wasilewski, C. Nì. Allen, D. Picard, M. Spanner, J. P. McCaffrey, and P. G. Piva, *Physical Review B*: vol. 59 (1999), p. 15368.

11. S. Fafard, Z. R. Wasilewski, C. Ni Allen, D. Picard, P. G. Piva, and J. P. McCaffrey, *Superlat. and Microst*: vol. 25 (1999), p. 87

12. S. Fafard, K. Rinzer, S. Raymond, M. Dion, J. McCaffrey, Y. Feng, and S. Charbonneau, *Science*: vol. 274 (1996), p. 1350.

13. S. Fafard, Z. R. Wasilewski, C. Nì. Allen, K. Hinzer, J. P. McCaffrey, and Y. Feng, *Applied Physical Letters*: vol. 75 (1999), p. 986.

14. S. Fafard, *Photonics Spectra*: vol. 31 (1997), p.160.

15. R. Mirin, A. Gossard, and J. Bowers, *Electronics Letters*: vol. 32 (1996), p. 1732.

16. Q. Xie, A. Kalburge, P. Chen, and A. Madhukar, *IEEE Photonics Technology Letters*: vol. 8 (1996), p. 965.

17. H. Shoji, K. Mukai, N. Ohtsuka, M. Sugawara [et al.], *IEEE Photonics Technology Letters*: vol. 12 (1995), p. 1385.

18. H. Shoji, Y. Nakata, K. Mukai, Y. Sugiyama, M. Sugawara, N. Yokoyama, and H. Ishikawa, *Japanese Journal of Applied Physics*: vol. 35, L903 (1996); Ibidem, *Electonics Letters*: vol. 32 (1996), p. 2023.

19. H. Saito, K. Nishi, I. Ogura, S. Sugou, and Y. Sugimoto, *Applied Physical Letters*: vol. 69 (1996), p. 3140.

20. K. Kamath, P. Bhattacharya, T. Sosnowski, T. Norris, and J. Phillips, *Electronics Letters*: vol. 32 (1996), p. 1374.

21. D. G. Deppe and H. Huang, *Applied Physical Letters*: vol. 75 (1999), p. 3455.

22. G. Park, O. B. Shchekin, S. Csutak, D. Huffaker, and D. G. Deppe, *Applied Physical Letters*: vol. 75 (1999), p. 3267.

23. N. N. Ledentsov, V. M. Ustinov, V. A. Shchukin, P. S. Kop’ev, Zh. I. Alferov, and D. Bimberg, *Semicond.*: vol. 32 (1998), p. 343.

24. K. Hinzer, J. Lapointe, Y. Feng, A. Delage, and S. Fafard, A. J. SpringThorpe and E. M. Griswold, *Journal of Applied Physics*: vol. 87 (2000), p. 1496.

25. S. Fafard, K. Hinzer, A. J. SpringThorpe, Y. Feng, J. McCaffrey, S. Charbonneau, and E. M. Griswold, *Material Science and Engineering*: vol. 51 (1998), p. 114.

26. S. Fafard, J. McCaffrey, Y. Feng, C. Ni Allen, H. Marchand, L. Isnard, P. Desjardins, S. Guillon, and R. A. Masut, *Proceedings of SPIE*: vol. 3491, 272 (1998).

27. M. Sugawara, K. Mukai, Y. Nakata, H. Ishikawa, and A. Sakamoto, *Physical Review B*: vol. 61 (2000), p. 7595.

28. Z. R. Wasilewski, S. Fafard, J. P. McCaffrey, and *Journal of Crystal Growth*: vol. 201, (1999), p. 1131.

29. D. Leonard, M. Krishnamurthy, C. M. Reaves, S. P. Denbars, and P. M. Petroff, *Applied Physical Letters*: vol. 63 (1993), p. 3203.

30. D. Leonard, S. Fafard, K. Pond, Y. H. Zhang, J. M. Merz, and P. M. Petroff, *Journal of Vacuum Science and Technology B*: vol. 12 (1994), p. 2516

31. D. Leonard, M. Krishnamurthy, S. Fafard, J. M. Merz, and P. M. Petroff, *Journal of Vacuum Science and Technology B*: vol. 12 (1994), p. 1063.

32. J. P. McCaffrey, M. D. Robertson, Z. R. Wasilewski, E. M. Griswold, L. D. Madsen, and S. Fafard, "Determination of the Size, Shape, and Composition of Indium-flushed Self-assembled Quantum Dots by Transmission Electron Microscopy," *Journal of Applied Physics*: vol. 88 (2000), p. 2272

33. J. M. Garcia, T. Mankad, P. O. Holtz, P. J. Wellman, and P. M. Petroff, *Applied Physical Letters*: vol. 72 (1998), p. 3172.

34. G. D. Lian, J. Yuan, L. M. Brown, G. H. Kim, and D. A. Ritchie, *Applied Physical Letters*: vol. 73 (1998), p. 49.

35. H. Saito, K Nishi, and S. Sugou, *Applied Physical Letters*: vol. 73 (1998), p. 2742 ibidem, vol. 74 (1999), p. 1224.

36. J. P. McCaffrey, M. D. Robertson, P. J. Poole, B. J. Riel, and S. Fafard, "Interpretation and Modelling of Buried InAs Quantum Dots on GaAs and InP Substrates," *Journal of Applied Physics*: vol. 90 (2001), p. 1784.

37. J. P. McCaffrey, M. D. Robertson, Z. R. Wasilewski, S. Fafard, and L. D. Madsen. *Institute of Physics Conference Series*: vol. 164 (1999), p. 107.

38. X. Z. Liao, J. Zou, D. J. H. Cockayne, R. Leon, and C. Lobo, *Physical Review Letters*: vol. 82 (1999), p. 5148.

39. D. M. Bruls, J. W. A. M. Vugs, P. M. Koenraad, H. W. M. Salemink, J. H. Wolter, M. Hopkinson, M. S. Skolnick, and G. S. P. A. Fei-Long, "Determination of the Shape and Indium Distribution of Low-growth-rate InAs Quantum Dots by Cross-sectional Scanning Tunneling Microscopy," *Applied Physical Letters*: vol. 81 (2002), p. 1708.

40. U. Hakanson, M. K Johansson, J. Persson, J. Johansson, M. E. Pistol, L. Montelius, and L. Samuelson, "Single InP/GaInP Quantum Dots Studied by Scanning Tunneling Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy Induced Luminescence," *Applied Physical Letters*: vol. 80 (2002), p. 494.

41. T. Yamauchi, Y. Ohyama, Y. Matsuba, M. Tabuchi, and A. Nakamura, Observation of quantum size and alloying effects of single InGaAs quantum dots on GaAs(00l) by scanning tunneling spectroscopy," *Applied Physical Letters*: vol. 79 (2001), p. 2465.

42. P. Ballet, J. B. Smathers, H. Yang, C. L. Workman, and G. J. Salamo, "Scanning Tunneling Microscopy Investigation of Truncated InP/$GaInP_2$ Self-Assembled Islands," *Applied Physical Letters*: vol. 77 (2000), p. 3406.

43. T. K Johal, R. Rinaldi, A. Passaseo, R. Cingolani, A. Vasanelli, R. Ferreira, and G. Bastard, "Imaging of the Electronic States of self-assembled $In_xGa_{l-x}As$ Quantum Dots by Scanning Tunneling Spectroscopy," *Physical Review B*: vol. 66, 075336 (2002).

44. K Hinzer, M. Bayer, J. P. McCaffrey, P. Hawrylak, M. Korkusinski, O. Stem, Z. R. Wasilewski, S. Fafard, and A. Forchel, "Optical Spectroscopy of Electronic States in a Single Pair of Vertically Coupled Self-Assembled Quantum Dots," *Physica Status Solidi B*: vol. 224 (2001), p. 385.

45. S. Fafard, M. Spanner, J. P. McCaffrey, and Z. R. Wasilewski, *Applied Physical Letters*: vol. 76 (2000), p. 2268.

46. A. Wojs, P. Hawrylak, S. Fafard, and L. Jacak, *Physical Review B*: vol. 54 (1996), p. , 5604; A. Wojs, P. Hawrylak, *Solid State Communications*: vol. 100 (1996), p. 487.

47. P. Hawrylak, *Physical Review B*: vol. 60 (1999), p. 5597; A. Wojs, P. Hawrylak, S. Fafard, L. Jacak, *Physica E*: vol. 2 (1998), p. 603.

48. S. Fafard, H. C. Liu, Z. R. Wasilewski, J. McCaffrey, M. Spanner, S. Raymond, C. Nì. Allen, K Hinzer, J. Lapointe, C. Struby, M. Gao, P. Hawrylak, C. Gould, A. Sachrajda, and P. Zawadzki, *Quantum dots devices*, SPIE 4078, 100 (2000).

49. M. Bayer, O. Stem, P. Hawrylak, S. Fafard, and A. Forchel, "Hidden Symmetries in the Energy Levels of Excitonic Artificial Atoms," *Nature*: vol. 405 (2000), p. 923.

50. R. Leon, C. Lobo, A. Clark, R. Bozek, A. Wysmolek, A. Kurpiewski, and M. Karninska, *Journal of Applied Physics*: vol. 84 (1998), p. 248.

51. R. Leon and S. Fafard, *Physical Review B:* vol. 58, Rl726, (1998).

52. S. Fafard, Z. R. Wasilewski, and M. Spanner, *Applied Physical Letters*: vol. 75 (1999), p. 1866.

53. B. J. Riel, KHinzer, S. Moisa, J. Fraser, P. Finnie, P. Piercy, S. Fafard, Z. R. Wasilewski, *Journal of Crystal Growth*: vol. 236 (2002), p. 145.

54. G. Wang, S. Fafard, D. Leonard, J. E. Bowers, J. M. Merz, and P. M. Petroff, *Applied Physical Letters*: vol. 64 (1994), p. 2815.

55. S. Raymond, S. Fafard, S. Charbonneau, R. Leon, D. Leonard, P. M. Petroff, and J. L. Merz, Phys. Rev. B 52, 17238 (1995); J. Arlett, F. Yang, K Hinzer, S. Fafard, Y. Feng, S. Charbonneau, R. Leon, *Journal of Vacuum Science and Technology B*: vol. 16 (1998), p. 578.

56. S. Raymond, S. Fafard, A. Wojs, P. Hawrylak, S. Charbonneau, D. Leonard, R. Leon, P. M. Petroff, and J. L. Merz, *Physical Review B*: vol. 54 (1996), p. 11548

57. D. Morris, N. Perret, and S. Fafard, *Applied Physical Letters*: vol.75 (1999), p. 3593

58. H. Benisty, C. M. Sotomayor-Torres, and C. Weisbuch, *Physical Review B*: vol. 44 (1991), p. 10945

59. A. V. Uskov, J. McInerney, F. Adler, H. Schweizer, and M. H. Pikuhn, *Applied Physical Letters*: vol. 72 (1998), p. 58.

60. Al. L. Efros, V. A. Kharchenko, and M. Rosen, *Solid State Communications*: vol. 93, (1995), p. 281.

61. S. Raymond, K. Hinzer, S. Fafard, and J. L. Merz, *Physical Review B*: vol. 61 (June 2000).

62. T. Inoshita and H. Sakaki, *Physical Review B*: vol. 46, 7260 (1992) 63. D. Morris, N. Perret, D. Riabinina, J. Beerens, V. Aimez, J. Beauvais, and S. Fafard, Dynamics of Photo-Excited Carriers in Self-Assembled Quantum Dots, SPIE proceedings Photonics North 2002.

64. R. Leon, P. M. Petroff, D. Leonard, and S. Fafard, "Spatially Resolved Visible Luminescence of Self-Assembled Quantum Dots," *Science*: vol. 267 (1995), p. 1966.

65. M. Bayer, A. Forchel, P. Hawrylak, S. Fafard, and G. Narvaez, "Excitonic States in In(Ga)As self-Assembled Quantum Dots," *Physica Stat. Sol. B*: vol. 224 (2001), p. 331.

66. K. Hinzer, P. Hawrylak, M. Korkusinski, S. Fafard, M. Bayer, O. Stem, A. Gorbunov, A. Forchel, "Optical Spectroscopy of a Single AlInAs/AlGaAs quantum dot," *Physical Review B*: vol. 63, 75314 (2001).

67. M. Bayer, G. Ortner, O. Stem, A. Kuther, A. A. Gorbunov, A. Forchel, P. Hawrylak, S. Fafard, K. Hinzer, T. L. Reinecke, S. N. Walck, J. P. Reithmaier, K. Klopf, and F. Schafer, "Fine Structure of Neutral and Charged Excitons in self-assembled In(Ga)As/(Al)GaAs quantum dots," *Physical Review B*: vol. 65, 195315-1 (2002); For further references on

single quantum dot spectroscopy, see also Ref. 1 to Ref. 50 of this reference.

68. S. Fafard and C. Nì Allen, *Applied Physical Letters*: vol. 75 (1999), p. 2374

69. Y. Q. Wei, S. M. Wang, F. Ferdos, J. Vukusic, A. Larsson, Q. X. Zhao, and M. Sadeghi, "Large Ground-to-first-excited-state Transition Energy Separation for InAs Quantum Dots Emitting at 1.3 micron," *Applied Physical Letters*: vol. 81 (2002), p. 1621.

70. M. Kuntz, N. N. Ledentsov, D. Bimberg, A. R. Kovsh, V. M. Ustinov, A. E. Zhukov, and Yu. M. Shernyakov, Spectrotemporal Response of 1.3 Micron Quantum-Dot Lasers," *Applied Physical Letters*: vol. 81 (2002), p. 3846.

71. O. B. Shchekin, D. G. Deppe, 1.3 micron InAs Quantum Dot Laser with To = 161K from 0 to 80 Degrees C," *Applied Physical Letters*: vol. 80 (2002), p. 3277.

72. A. Markus, A. Fiore, J. D. Ganiere, U. Oesterle, J. X. Chen, B. Deveaud, M. Ilegems, and H. Riechert, "Comparison of Radiative Properties of InAs Quantum Dots and GaInNAs Quantum Wells Emitting around 1.3 Micron," *Applied Physical Letters*: vol. 80, (2002), p. 911.

73. Y. Qiu, P. Gogna, S. Forouhar, A. Stintz, and L. F. Lester, "High-performance InAs quantum-dot lasers near 1.3 Micron," *Applied Physical Letters*: vol. 79 (2001), p. 3570.

74. K. Mukai, Y. Nakata, K. Otsubo, M. Sugawara, N. Yokoyama, and H. Ishikawa, "High Characteristic Temperature of near-l.3- mu m InGaAs/GaAs Quantum-Dot Lasers at Room Temperature," *Applied Physical Letters*: vol. 76 (2000), p. 3349.

75. P. B. Joyce, T. J. Krzyzewski, G. R. Bell, T. S. Jones, E. C. Le-Ru, and R. Murray, "Optimizing the Growth of 1.3 mu m InAs/GaAs Quantum Dots," *Physical Review B*: vol. 64 (2001), p. 235317.

76. J. Tatebayashi, M. Nishioka, and Y. Arakawa, "Over 1.5 Micron Light Emission from InAs Quantum Dots Embedded in InGaAs Strain-Reducing Layer Grown by Metal Organic Chemical Vapor Phase Deposition," *Applied Physical Letters*: vol. 78, (2000), p. 3469.

77. M. Sopanen, H. P. Xin, and C. W. Tn , "Self-assembled GaInNAs Quantum Dots for 1.3 and 1.55 μm Emission on GaAs," *Applied Physical Letters*: vol. 75, (2000), p. 994.

78. US patent Office, patent No.6, 177, 684, Y. Sugiyama (2001).

79. G. Park, O. B. Shchekin, D. L. Huffaker, and D. G. Deppe, *IEEE Photonics Technology Letters*: vol. 12, 230 (2000); O. B. Shchekin, G.

Park, D. L. Huffaker, and D. G. Deppe, “Discrete Energy Level Separation and the Threshold Temperature Dependence of Quantum Dot Lasers,” *Applied Physical Letters*: vol. 76 (2000), p. 466.

80. X. Huang, A. Stintz, C. P. Hains, G. T. Liu, J. Cheng, and K. J. Malloy, *Electron. Letters*: vol. 36 (2000), p. 41.

81. A. Stintz, G. T. Liu, H. Li, L. F. Lester, and K. J. Malloy, “Low-threshold Current Density 1.3 μm InAs quantum-dot Lasers with the dots-in-a-well (DWELL) Structure,” *IEEE Photonics Technology Letters*: vol. 12 (2000), p. 591.

82. R. Leon, S. Fafard, D. Leonard, J. L. Merz, and P. M. Petroff, “Visible Luminescence from large Semiconductor Quantum Dot Ensembles,” *Applied Physical Letters*: vol. 67, (1995), p. 521.

83. H. Y. Liu, I. R. Sellers, R. J. Airey, M. J. Steer, P. A. Houston, D. J. Mowbray, J. Cockburn, M. S. Skolnick, B. Xu, Z. G. Wang, “Room-temperature, Ground-State Lasing for Red-Emitting Vertically Aligned InAlAs/AlGaAs Quantum Dots Grown on a GaAs(100) Substrate,” *Applied Physical Letters*: vol. 80 (2002), p. 3769.

84. C. Nì. Allen, P. Finnie, S. Raymond, Z. R. Wasilewski, and S. Fafard, “Inhomogeneous broadening in Quantum Dots with Ternary Aluminum Alloys,” *Applied Physical Letters*: vol. 79 (2001), p. 2701.

85. S. Fafard, Z. Wasilewski, J. McCaffrey, S. Raymond, and S. Charbonneau, “InAs Self-Assembled Quantum Dots Grown by Molecular Beam Epitaxy on InP substrate,” *Applied Physical Letters*: vol. 68 (1996), p. 991

86. C. Nì. Allen, P. J. Poole, P. Marshall, J. Fraser, S. Raymond, and S. Fafard, *Applied Physical Letters*: vol. 80 (2002), p. 3629.

87. C. Paranthoen, N. Bertu, O. Dehaese, A. Le Corre, S. Loualiche, B. Lambert, and G. Patriarche, “Height dispersion control of InAs/InP Quantum Dots Emitting at 1.55 μm,” *Applied Physical Letters*: vol. 78 (2001), p. 1751

88. Wang RH, Stintz A, Varangis PM, Newell T. C., Li H, Malloy K. J., and Lester L. F., *IEEE Photonics Technology Letters*: vol. 13 (2001), p. 767.

89. V. M. Ustinov, A. E. Zhukov, A. Yu. Egorov, A. R. Kovsh, S. V. Zaitsev, N. Yu. Gordeev, V. I. Kopchatov, N. N. Ledentsov, A. F. Tsatsul’nikov, B. V. Volovik, P. S. Kop’ev, Z. I. Alferov, S. S. Ruvimov, Z. Liliental-Weber, and D. Bimberg, *Electron. Letters*: vol. 34 (1998), p. 670

90. H. Saito, K. Nishi, A. Kamei, and S. Sugou, *IEEE Photonics Technology Letters*: vol. 12 (2000), p. 1298

91. T. C. Newell, D. J. Bossert, A. Stintz, B. Fuchs, K. J. Malloy, and L. F. Lester, *IEEE Photonics Technology Letters*: vol. 11 (1999), p. 1527.

92. P. G. Piva, R. D. Goldberg, I. V. Mitchell, D. Labrie, R. Leon, S. Charbonneau, Z. R. Wasilewski, and S. Fafard, "Enhanced Degradation Resistance of Quantum Dot Lasers to Radiation Damage," *Applied Physical Letters*: vol. 77 (2000), p. 624.

93. R. Leon, G. M. Swift, B. Magness, W. A. Taylor, Y. S. Tang, K. L. Wang, P. Dowd, and Y. H. Zhang, *Applied Physical Letters*: vol. 76 (2000), p. 2074.

94. H. C. Liu, M. Gao, J. McCaffrey, Z. R. Wasilewski, S. Fafard, "Quantum Dot Infrared Photodetectors," *Applied Physical Letters*: vol. 78 (2001), p. 79.

95. A. D. Stiff-Roberts, S. Chakrabarti, S. Pradhan, B. Kochman, and P. Bhattacharya, "Raster-scan imaging with normal-incidence, midinfrared InAs/GaAs Quantum Dot Infrared Photodetectors," *Applied Physical Letters*: vol. 80 (2002), p. 3265.

96. L. Chu, A. Zrenner, M. Bichler, and G. Abstreiter, "Quantum-dot Infrared Photodetector with Lateral Carrier Transport," *Applied Physical Letters*: vol. 79 (2001), p. 2249.

97. R. Leon, S. Marcinkevicius, X. Z. Liao, J. Zou, D. J. H. Cockayne, and S. Fafard, Physcial Review B: vol. 60 (1999), R85l7.

98. S. Sauvage, P. Boucaud, F. H. Julien, J. M. Gérard, and V. Thierry-Mieg, *Applied Physical Letters*: vol. 71 (1997), p. 2785.

99. D. Pan, E. Towe, and S. Kennerly, *Applied Physical Letters*: vol. 73 (1998), p. 1937.

100. L. Chu, A. Zrenner, G. Bohm, and G. Abstreiter, *Applied Physical Letters*: vol. 75, (1999), p. 3599.

101. F. Yang, K. Hinzer, C. Nì. Allen, S. Fafard, G. C. Aers, Yan Feng, J. McCaffrey, and S. Charbonneau, *Superlattices and Microstructures*: vol. 25 (1999), p. 419.

102. M. Bayer, P. Hawrylak, K. Hinzer, S. Fafard, M. Korkusinski, Z. R. Wasilewski, O. Stem, and A. Forchel, "Coupling and Entangling of Quantum States in Quantum Dot Molecules," *Science*: vol. 291 (2001), p. 451.

103. P. Hawrylak, S, Fafard, and Z. Wasilewski, Engineering Quantum States in Self-Assembled Quantum Dots for Quantum Information Processing, Condensed Matter News 7, 16 (1999).

104. S. Fafard, *Physical Review B*: vol. 50, 1961 (1994); S. Fafard, *Physical Review B*: vol. 46 (1992), p. 4659

105. T.-E. Nee, N.-T. Yeh, J.-I. Chyi, c.-T. Lee, *Solid State Electronics*: vol. 42 (1998), p. 1331.

106. S. Fafard, *Applied Physical Letters*: vol. 76 (2000), p. 2707.

107. S. Fafard, E. Fortin, and J. L. Merz, *Physical Review B*: vol. 48 (1993), p. 11062.

108. J. Lefebvre, P. J. Poole, G. C. Aers, D. Chithrani, and R. L. Williams, “Tunable Emission from InAs quantum dots on InP nano-templates,” *Journal of Vacuum Science and Technology B*: vol. 20 (2002), p. 2173.

109. J. Lefebvre, P. J. Poole, J. Fraser, G. C. Aers, D. Chithrani, and R. L. Williams, “Self-assembled InAs quantum Dots on InP Nano-Templates,” *Journal of Crystal Growth*: vol. 234 (2002), p. 391.

110. R. L. Williams, G. C. Aers, P. J. Poole, J. Lefebvre, D. Chithrani, and B. Lamontagne, “Controlling the self-assembly of InAs/InP Quantum Dots,” *Journal of Crystal Growth*: vol. 223 (2001), pp. 321-331

111. H. Lee, J. A. Johnson, M. Y. He, J. S. Speck, and P. M. Petroff, “Strain-engineered Self-Assembled Semiconductor Quantum Dot Lattices,” *Applied Physical Letters*: vol. 78 (2001), p. 105.

الفصل التاسع عشر

البنى النانوية للإلكترونيات البصرية العضوية

Organic Optoelectronic Nanostructures

ج. ر. هيفلين(*)

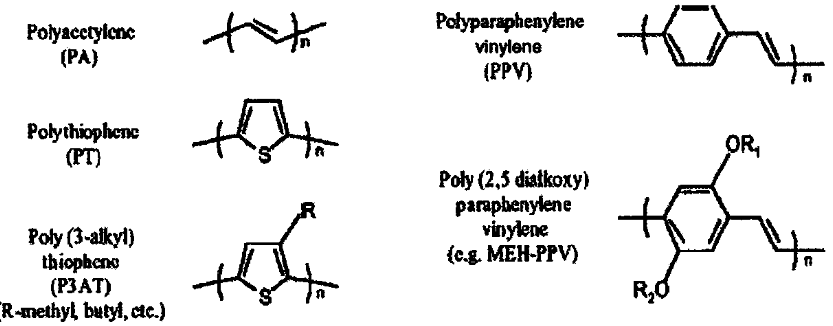
قسم الفيزياء، جامعة فيرجينيا للتكنولوجيا، بلاكسبورغ.

1.19 مقدمة Introduction

نجد البوليميرات التركيبية في كل مكان من حولنا في حياتنا اليومية تحت أشكال متنوعة مثل الأوعية اللدائنية (Plastic) وعلب التوضيب إضافة إلى ألياف الأقمشة. يعود، بشكل أساسي، انتشارها السريع في تطبيقات منفعِلة وسلبية (Passive) كهذه إلى خصائصها الميكانيكية الممتازة بالترافق مع سهولة قابليتها للمعالجة، ووزنها الخفيف، وتكلفتها المنخفضة. إنّ اكتشاف البوليميرات المترافقة (Conjugated polymers) في أواخر سبعينيات القرن الماضي مع موصليات (Conductivities) كبيرة مثل تلك الموافقة للمعادن قد رسّخ إمكانية استخدام البوليميرات بصفتها مادة فعالة (Active) في الإلكترونيات، والبصريات، والإلكترونيات البصرية. لقد تطلّب تحويل وعد كهذا إلى حقيقة جهوداً مكثفة في البحث والتطوير، ولكن بدأت الآن تنتقل المواد العضوية والبوليميرية الإلكترونية البصرية إلى خارج المختبرات وإلى المنتجات التجارية. إنّ الديودات الباعثة للضوء (Light-Emitting Diodes – LEDs) التي صُنعت من جزيئات عضوية صغيرة مترافقة هي الآن قيد الاستخدام، على سبيل المثال، بصفتها عناصر عرض في منتجات مثل ستيريو السيارة، والهواتف الخليوية، والكاميرات الرقمية. ومن الأرجح أن يتبع ذلك قريباً الخلايا الشمسية العضوية والإلكترونيات اللدائنية المرنة.

(*) J. R. Heflin, Department of Physics, Virginia Tech, Blacksburg, VA.

يُشار إلى جزيء على أنه مترافق عندما يمتلك بشكل متناوب روابط أحادية ومضاعفة. يحصل هذا، على سبيل المثال، في سلسلة من ذرات الكربون حيث ترتبط كل ذرة كربون مع ثلاث ذرات أخرى. تشكّل ثلاثة، من إلكترونات التكافؤ الأربعة للكربون، مدارات هجينة sp^2 معروفة باسم مدارات σ والتي ترتبط مع ثلاث ذرات مجاورة. تشكّل إلكترونات التكافؤ المتبقية من كل ذرة مدارات إلكترونية π، وهي غير متموضعة (Delocalized) على الجزيء. ينتج من عدم تموضع الإلكترونات π امتصاص ضوئي قوي، واستقطابية كبيرة، وموصلية عالية. البوليمير هو عبارة عن جزيء طويل حيث تتكرر وحدته الأساسية مئات أو آلاف المرات. يبيِّن الشكل 1.19 بنى عدد من البوليميرات المترافقة المهمة. تتراوح الموصليات لبوليميرات مترافقة بين 10^{-10} و 10^{7} S/m، مقتربة من تلك الخاصة بالمعادن التقليدية. إنّ الخصائص الموصلية ونصف الموصلية للبوليميرات المترافقة مع نطاقاتها ذات الامتصاص البصري القوي والاستقطابيات الكبيرة تجعلها مهمة كثيراً في التطبيقات الإلكترونية البصرية.[1]



الشكل 1.19 البنى الجزيئية لبوليميرات مترافقة متنوعة (من المرجع 1 بإذن من الجمعية الأمريكية الفيزيائية).

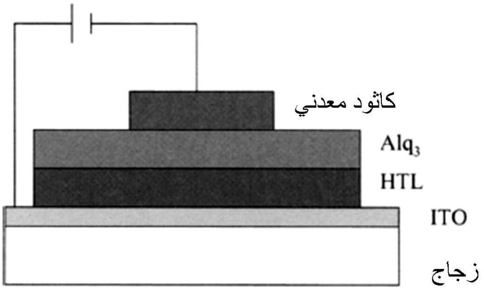
وفي حين أن مقاس الجزيء المترافق النموذجي أو الوحدة المتكررة في سلسلة بوليميرية هو حوالى النانومتر، فإنها لا تعتبر عموماً (ربما على نحو غير عادل) مواد نانوية، ولكنها تعتبر موضوعات تقليدية من الكيمياء العضوية. مع ذلك، في العديد من الحالات يمكن للتحكم النانوي المقياس بالتجميع وبالتنظيم لهذه المواد أن يؤدي إلى تحسينات كبيرة في خصائصها الإلكترونية–البصرية. سوف يركِّز هذا الفصل بشكل أساسي على أمثلة حيث جرى استعمال التجميع الذاتي والتنظيم الذاتي النانويِّ المقياس إضافة إلى التراكيب مع مواد نانوية مثل الفوليرينات أو الجسيمات النانوية غير العضوية،

لتأمين تحسينٍ في أداء الديودات العضوية والبوليميرية الباعثة للضوء، وفي الخلايا الشمسية، ومواد البصريات غير الخطية. في حين يوجد عَمَل مكثف قد جرى في كلّ من هذه المجالات، إلاّ أننا سوف نقتصر هنا على مناقشة بعض الأمثلة الممثِّلة.

2.19 الديودات الباعثة للضوء العضوية والبوليميرية

Organic and polymeric light-emitting diodes

إنّ العديد من الجزيئات المترافقة والبوليميرية عالية الضيائية الضوئية (Photo luminescent). يمكن أن تكون الكفاءة الكمومية (Quantum efficiency) (نسبة الفوتونات المنبعثة إلى الفوتونات الممتصة) قريبة من 100%. عموماً، تكون طاقة الفوتون المنبعث أقل (وبالتالي الطول الموجي أطول) من طاقة الفوتون الممتص لأن بعضاً من الطاقة يتلقّفه الجزيء، عادة على شكل أنماط اهتزازية. يُشار إلى الفرق بين طاقتي الفوتونين بانزياح ستوكس (Stocks shift). يتطابق الامتصاص في الجزء المرئي من الطيف الكهرومغنطيسي مع الإثارة من الحالة الأرضية (Ground State) إلى إحدى الحالات الإلكترونية المثارة (Excited states) المنخفضة الارتفاع. يتطابق مدى الأطوال الموجية المرئية من 400 nm إلى 700 nm مع 1.7 eV إلى 3.0 eV. بسبب تنوع الجزيئات العضوية والبوليميرية فإنّ لها طاقات إثارة تغطي كامل المدى، لذلك هناك فائدة كبيرة من تطوير شاشات عرض لكامل اللون (RGB) من ديودات عضوية باعثة للضوء (Organic light-emitting diode – OLED).



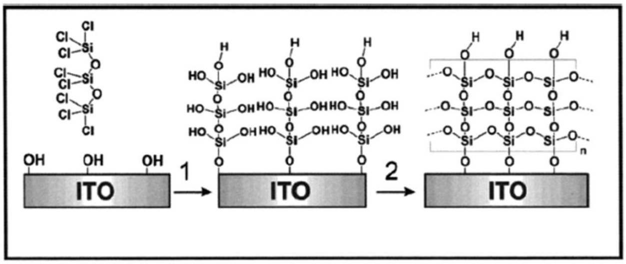
الشكل 2.19 بنية جهاز لديود عضوي باعث للضوء.

في ديود عضوي باعث للضوء (OLED) تُعيد الإلكترونات المحقونة من الكاثود (إلكترود سالب) اتحادها مع الثقوب المحقونة من الأنود (إلكترود موجب) عند موقع جزيئي وحيد. إذا كانت هناك كفاءة كمومية عالية لحدوث اضمحلال إشعاعي (Radiative decay)، عندها ينتج من التيار المطبق إصدار ضوئي. ولكن، ينتج من الإلكترونات

والثقوب التي تمر من إلكترود إلى آخر بدون أن تعيد اتحادها تيارات أعلى وإصدار ضوئي أقل، ومن ثمّ كفاءة جهاز أقل. لقد برهن تانغ وفانلايك على أول OLED فعّال بإقحام مادتين عضويتين مختلفتين (كسندويتش) بين الأنود والكاثود.[2] جرى استعمال ثلاثي (8- هيدروكسي كينولين) الألمنيوم (Alq_3) بصفته مادة نشطة باعثة للضوء. بغية منع انتقال الإلكترونات عبر طبقة الـ Alq_3 بدون حصول إعادة اتحاد (Recombination)، جرى ترسيب طبقة من ثنائي أمين عطري (Aromatic Diamine) بين الأنود والـ Alq_3. ينقل ثنائي الأمين بشكل تفضيلي الثقوب وليس الإلكترونات، ومن ثمّ يصبح السطح البيني بين طبقتي ثنائي الأمين والـ Alq_3 المنطقة الرئيسية لإعادة اتحاد الإلكترونات والثقوب. يبيِّن الشكل 2.19 البنية العامة للجهاز. وللسماح للضوء المنبعث بالإفلات من الجهاز، يجري عادة استخدام موصل شفاف مثل أكسيد القصدير والإنديوم – Indium Tin oxide) ITO) على أنه أنود. يجري طلاء الـ ITO على ركيزة من الزجاج، ويُشاهد الضوء المنبعث من خلال الزجاج. الكاتود هو عادة عبارة عن مادة شائعة مثل الألمنيوم، أو الذهب، أو المغنيزيوم أو الكالسيوم. يجري عادة ترسيب الكاتود بالتبخير تحت الفراغ. استعمل تانغ وفانسلايك طبقة ثنائي أمين لنقل الثقوب (Hole transport layer-HTL) بسماكة 75 nm وطبقة Alq_3 بسماكة 60 nm. جرى الحصول على نصوع (luminance) أكبر من 1000 cd/m^2 عند كمون تحيز مطبق أقل من 10 V. (للمقارنة، نصوع شاشة حاسوب هو 100 ~ cd/m^2). كانت الكفاءة الكمومية الخارجية (نسبة عدد الفوتونات المنبعثة إلى عدد الإلكترونات المحقونة) للجهاز هي حوالى 1%. منذ هذا البرهان الأولي، جرى برهان عدة مقاربات لتحسين كفاءة الـ OLED بما في ذلك إدراج طبقات حقن الإلكترونات[3] وإيقاف الثقوب[4] بين الطبقة الباعثة والكاتود، وكذلك إدخال طبقة بين الأنود والـ HTL لحذف حقن الثقوب[5] وللإشابة بأصبغة (Dyes) متألّقة فَلْورياً[6] وفوسفورياً.[7] إنّ حقن الثقوب في الـ OLEDs هو بشكل عام أكثر كفاءة من حقن الإلكترونات. يُعتقد أن إدخال طبقة بين الـ ITO والـ HTL تحذف حقن الثقوب يؤدي إلى توازن أفضل إلكترون – ثقب ممّا يُحسِّن الكفاءة الكمومية للجهاز وكفاءته الطاقية.

جرى استخدام طرائق مختلفة لترسيب طبقة بينية بين الأنود ITO والـ HTL من ضمنها المعالجة الكيميائية، وترسيب البخار فيزيائياً لطبقة أوكسيد فوقيّة، والترسيب تحت الخلاء لطبقات عضوية. إحدى المقاربات التي تؤدي إلى تحكم بالمقياس النانوي للطبقة البينية هي التجميع الذاتي للسيلوكسان (Siloxane) بالامتزاز الكيميائي (Chemisorptive) المحدود ذاتياً طبقة تلو الأخرى، كما هو موضّح في الشكل 3.19.[8] جرى امتزاز كيميائي

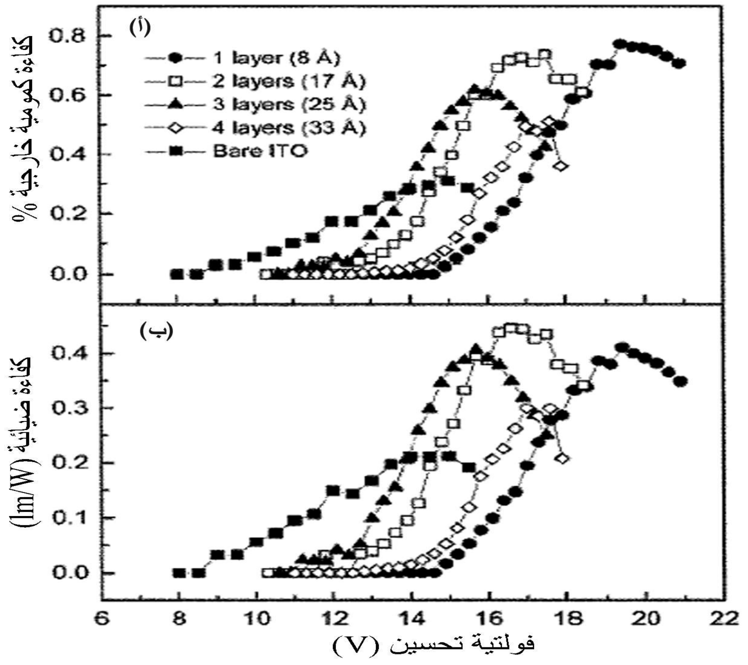
لطبقات من ثماني كلورو ثلاثي سيلوكسان Octachlorotrisilosiloxane ابتداء من محلول، وحُلمهت (Hydrolyzed)، وأُنضجَت حرارياً/شُبِّكَت تصالبياً. ينتج من كل تكرار ترسيبٌ لطبقة بسماكة 0.83 nm. بتغيير عدد الطبقات المرسبة قبل الترسيب تحت الخلاء للـــ HTL، و Alq_3، وطبقات الأنود المعدني، أصبح ممكناً إجراء فحص مفصّل لدور الطبقة البينية. لقد وُجِد أن الترسيب لواحدة حتى أربع طبقات يؤدّي إلى تناقص رتيب في كفاءة حقن الثقوب، مع حصول التناقص الأكبر بعد الطبقتين الأولى والثانية. إن إضافة طبقة واحدة، بوجود كاتود من الألمنيوم، يرفع فولتية التشغيل (Turn-on) التي عندها ينبعث الضوء، إذا كان قد لوحظ في البداية، من 9 V إلى 15 V. تؤدي إضافة طبقة ثانية وثالثة إلى تناقصات متتالية في فولتية التشغيل متبوعة بازدياد بعد ترسيب الطبقة الرابعة. يُنسب التناقص في فولتية التشغيل للطبقتين الثانية والثالثة إلى تكوُّن مجال داخلي من الطبقة البينية يزيد كفاءة حقن الإلكترون عند الكاتود. تزداد كل من الكفاءة الكمومية الخارجية والكفاءة الضيائية (luminous efficiency) مع إضافة الطبقات المجمعة ذاتياً، كما هو موضّح في الشكل 4.19. بما أن كفاءة حقن الثقب هي أكبر بكثير من كفاءة حقن الإلكترون بدون تضمين طبقات العازل الكهربائي، فإن إدراج الطبقات يُحسِّن من توازن إلكترون – ثقب، وبالتالي كفاءة الجهاز.



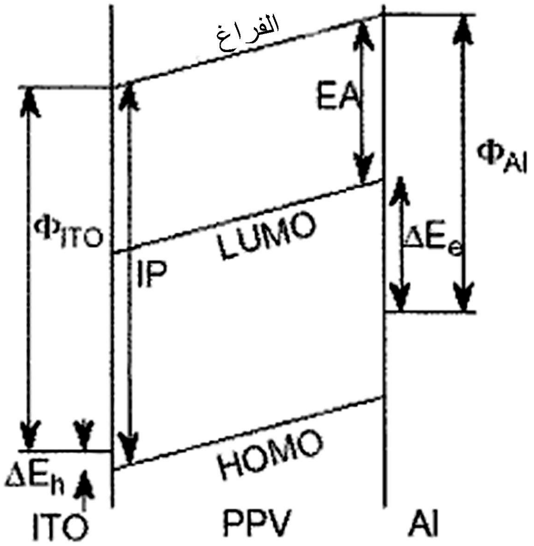
الشكل 3.19 مقاربة الامتزاز الكيميائي طبقة تلو الأخرى لطبقات عازل كهربائي من سيلوكسان مجمع ذاتياً فوق أنود ITO (من المرجع 8 بإذن من الجمعية الكيميائية الأمريكية).

قام فريند وزملاؤه بأول برهان لـــ LED بوليميري (Polymer LED-PLED) فعّال نسبياً في العام 1990.[9,10] إنّ بنية الجهاز مشابهة لتلك الخاصة بجزيء صغير OLEDs؛ أُقحِمَ البوليمير نصف الموصل بولي (بارا فينيلين ڤينيلين) (poly (p-phenylene vinylene) PPV –)، انظر الشكل 1.19، كسندويتش بين أنود من ITO وكاتود من الألمنيوم. هناك ميزتان ممكنتان للـــ PLEDs على الـــ OLEDs هما أنّ هذه المواد سهلة المعالجة بواسطة الصب الدوامي ابتداء من محاليل، وأنّ هناك إمكانية للوصول إلى أجهزة ليِّنة لأن

البوليميرات لامتبلّرة بشكل كبير. وفي حين أن الكفاءة الكمومية لأول برهان كان بحدود 0.01%، فقد جرى تحقيق تحسينات كبيرة في القيم مقارنة بــ OLEDs (عدة أجزاء بالمئة) وذلك باستخدام كاتودات ذات دالة شغل (Work function) أقل مثل الكالسيوم والمغنزيوم وباستخدام بوليميرات مع كفاءات ضيائية عالية كالــ (poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy-1,4-phenylenevinylene) (MEH-PPV)). ويمكن باختيار حكيم لطبقات بينية بين الطبقة الباعثة والإلكترودين، كما في حالة الــ OLEDs، تحسين كفاءة الجهاز، ولو أن الآليات الفيزيائية هي إلى حدٍّ ما مختلفة. يبيِّن الشكل 5.19 مخططاً توضيحياً لمستوى الطاقة لــ PPV LED. يحصل تخفيض لحاجز حقن الإلكترونات (ΔE_e) مع تخفيض دالة الشغل للكاتود. من جهة أخرى، إنه لممارسة شائعة الصب الدوامي لطبقة من بوليمير موصل (poly (3,4-ethylenedioxythiophene)-(PEDOT)) مشابة بــ (poly(4-styrene sulfonate) (PSS)) فوق ITO. إضافةً إلى تخفيض حاجز حقن الثقب، يُعتقَد أيضاً أن الــ PEDOT يُحسِّن التماس الكهربائي للبوليمير الباعث بتنعيم سطح الــ ITO الخشن نسبياً.



الشكل 4.19 (أ) كفاءة كمومية خارجية و(ب) كفاءة ضيائية بدلالة عدد طبقات سيلوكسان المجمعة ذاتياً (من المرجع 8 بإذن من الجمعية الأمريكية الكيميائية).



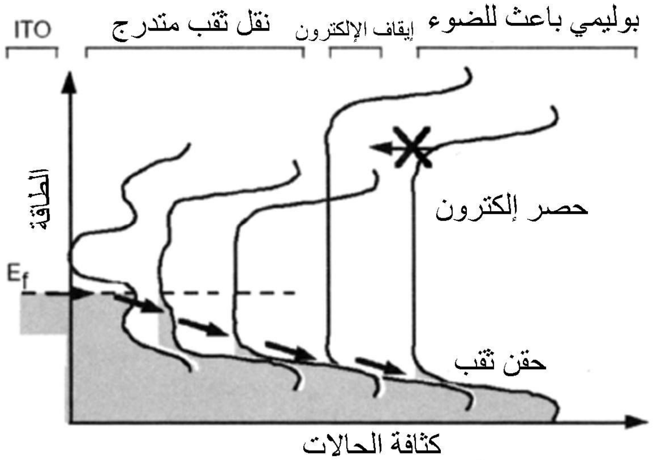
الشكل 5.19 مخطط مبسّط لمستوى الطاقة لـــ ITO/PPV/Al LED يشير إلى الألفة الإلكترونية (EA)، كمون التأين (IP)، دالة الشغل (Φ)، وحواجز الحقن ΔE (من المرجع 10 بإذن من مجلات ماكميلان .Ltd).

وفي حين أنّ مشتقات مثل MEH-PPV تذوب في العديد من المذيبات العضوية، فإنّ الـــ PPV النقي ليس كذلك، ويجب أن يُعالج على شكل سلف (Precursor). يُستعمل في أغلب الأحيان سلف كاتيوني وغير مترافق من رباعي هيدروثيوفينيوم Tetrahydrothiophenium. بعد الصب – الدوامي لغشاء من سلف البوليمير، يُنفَّذ التحوُّل إلى PPV عبر خطوة حذف حراري عند > C 200 لـــ > 10 ساعات تحت الخلاء. لقد استخدم رابنر Rubner وزملاؤه سلفاً كاتيونياً لصنع LEDs بوليميري من أغشية متعددة الطبقات مجمعة ذاتياً باستخدام عملية الترسيب الكهروستاتي طبقة تلو الأخرى (القسم 1.4.2).[11,12] استُخدمَت البولي أنيونات حيث Poly(methacrylic acid) PMA و Poly(styrene sulfonic acid) PSS. وبينما استُخدِم البولي أنيون في البداية بصفته "لاصقاً" لبناء بنى متعددة الطبقات، فقد تبيّن أن الـــ LEDs المصنّعة باستخدام نوعين مختلفين من البولي أنيون تظهر أداءً مختلفاً بشكل كبير. جرى صنع الأجهزة باستخدام عشر إلى خمسين طبقة مزدوجة في كل حالة. في حالة الأغشية PPV/PMA جرى الحصول على طبقة مزدوجة بسماكة 1.6 nm، بينما كانت للأغشية PPV/PSS سماكة للطبقة المزدوجة قدرها 0.8 nm. تُظهِر الأجهزة PPV/PMA نسبة تقويم (Rectification ratio) تصل إلى 10^5، كما

هو متوقع لسلوك ديوديّ ونصوع إلى $10\text{-}20\ cd/m^2$. في المقابل أظهرت الأجهزة المحتوية على طبقات متعددة PPV/PSS منحنيات I-V متناظرة تقريباً، وكثافات تيار عالية، ونصوع أصغر بمرتبة واحدة. نُسِبت الفروقات إلى إشابة الـــ PPV بزمر حمض سلفونيك من PSS، التي تؤدي إلى زيادة كفاءة حقن الثقب تحت تحيز موجب وسالب. لقد استُخدِمت الزيادة في كفاءة حقن الثقب لـــ PPV/PSS في بنية متغايرة مجمعة ذاتياً لزيادة إضافية في كفاءة الجهاز. جرى ترسيب 5 طبقات مزدوجة PPV/PSS بين الـــ ITO و15 طبقة مزدوجة PPV/PMA بغية زيادة كفاءة حقن الثقب في الطبقة الباعثة PPV/PMA. تزيد متعددة الطبقات PPV/PSS ذات السماكة 4 nm النصوع بحوالى مرتبة كِبر ($100\text{-}150\ cd/m^2$) بالنسبة إلى الأجهزة PPV/PMA المصنعة مباشرة فوق ITO.

وضَّح فريند وزملاؤه مقاربة مشابهة حيث استُخدم فيها التجميع الذاتي الكهروستاتي طبقة تلو الأخرى لترسيب طبقة حقن ثقب على ركيزة ITO متبوعة بصب دوامي لطبقة بوليمير باعثة سميكة.[13] جرى استخدام المعقد PEDOT: PSS بصفته بولي أنيون وسلف الـــ PPV رباعي هيدروثيوفينيوم بصفته بولي كاتيون. جرى القيام بدرجة إضافية من الهندسة بالمقياس النانوي لم تكن ممكنة بواسطة الصب الدوامي. لقد حصلت إزالة إشابة جزئية لـــ PEDOT: PSS عند ثلاثة مستويات مختلفة مع هيدرات الهيدرازين Hydrate hydrazine . بهذه الطريقة، جرى صنع سطح بيني متدرج حيث جرى ترسيب طبقات PEDOT: PSS مع درجات متتالية من إزالة إشابة فوق الـــ ITO، كما هو موضَّح في الشكل 6.19. تخضع الثقوب المحقونة من الأنود ITO إلى انتقال أكثر استمرارية إلى نطاق تكافؤ البوليمير الباعث، مما يخفض الحاجز لحقن الثقب المشار إليه كـــ ΔE_h في الشكل 5.19. ميزة ثانية مضمّنة في تصميم الجهاز هي طبقة إيقاف الإلكترون (Electron blocking) باستعمال PPV محوّل جزئياً من السلف الكاتيوني. ينتج من الألفة المنخفضة للإلكترون من هذه الطبقة نسبةً إلى طبقة بوليمير باعثة حصر (Confinement) إلكترونات الطبقة البوليميرية الباعثة، مما يزيد من كفاءة إعادة الاتحاد المشعة للإلكترونات والثقوب. إنّ هاتين السمتين مفيدتان بشكل خاص للبوليميرات الباعثة للون الأزرق مع كمونات تأينية كبيرة بحيث يكون حاجز حقن الثقب ΔE_h كبيراً بشكل خاص. أبدت أجهزة ذات تجميع ذاتي، وطبقات بينية متدرجة باستعمال poly (9,9–dioctylfluorene) بصفته بوليميراً باعثاً كفاءات كمومية خارجية بمقدار 6.5% ونصوعاً بمقدار $1000\ cd/m^2$، أي أكبر بأربعين مرة مما هو للأجهزة ذات الصب الدوامي PEDOT:PSS فوق ITO. يقدم التجميع

الذاتي طريقاً مثيرة للهندسة ذات المقياس النانوي عند السطح البيني بين الإلكترودين والمادة الباعثة في الـــ LEDs العضوية والبوليميرية.



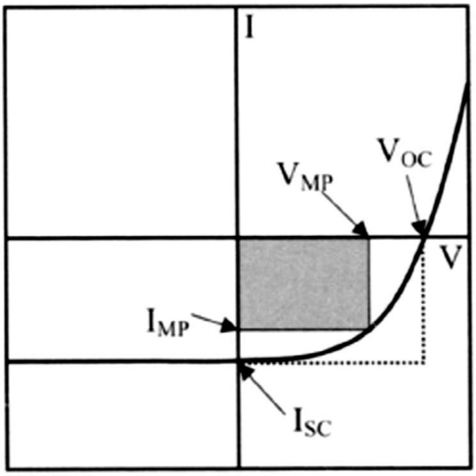
الشكل 6.19 مخطط للكثافة الإلكترونية للحالات عبر طبقة بينية متدرجة مصنوعة باستخدام تجميع كهروستاتي طبقة تلو الأخرى. (من المرجع 13 بإذن من مجلات ماكميلان).

3.19 البوليميرات الفولتضوئية Photovoltaic polymers

في حين تعتمد الـــ OLEDs والـــ PLEDs على الكفاءات الكمومية الكبيرة لضيائية (luminescence) المواد العضوية المترافقة، فإن النزعة نحو الفَلْورة (Fluorescence) هي بالتأكيد ليست مفيدة للتطبيقات الفولتضوئية (Photovoltaic)، حيث يكون من المرغوب تحويل الطاقة الضوئية إلى طاقة كهربائية. حصل تقدم مهم في البوليميرات الفولتضوئية مع ملاحظة هيغر وزملائه فصل الشحنة المولدة ضوئياً في المواد المركبة $PPV-C_{60}$.[14] بعد الإثارة الضوئية، يحصل انتقال إلكتروني سريع من البوليمير إلى الـــ C_{60} ذي الألفة العالية للإلكترون. تمنع عملية انتقال الشحنة هذه إعادة اتحاد إلكترون–ثقب مشعة. يحصل كبت للفلورة ويمكن تجميع الإلكترون والثقب المفصولين عند الإلكترودين على أنه تيار ضوئي. ولكن، يُعاد اتحاد الزوج إلكترون – ثقب المثار ضوئياً عند مسافات أكبر من 10 nm تقريباً من الفوليرين المتقبِّل (Acceptor) قبل أن يحصل فصل للشحنة.[15] تكوّنت الأجهزة الفولتضوئية الأولى بوليمير – فوليرين من طبقة بوليمير بالصب الدوامي بحدود 100 nm متبوعة بطبقة C_{60} بحدود 100 nm

مرسبة بواسطة التسامي تحت الخلاء (Vacuum sublimation). في هذه التشكيلة، تخضع فقط الإثارات الضوئية ضمن 10 nm من السطح البيني لانتقال شحنة فعّال. إنّ التحكم التركيبي النانوي المقياس لكل من نوعي المانح الإلكتروني والمتقبّل الإلكترون مهم جداً لأمْثَلة أداء البوليميرات الفولتضوئية.

إنّ الشكل الهندسي للجهاز الفوتوڤلطائي البوليميري مشابه للـ LEDs البوليميري. جرى إقحام الطبقة العضوية النشطة بشكل سندويتش بين كاتود معدني وأنود شفاف ITO فوق ركيزة من زجاج. يضيء الضوء البوليمير عبر الركيزة الزجاجية والـ ITO ويُقاس التيار الضوئي أو الفولتية الضوئية بين الـ ITO والكاتود المعدني الذي هو غالباً من الألمنيوم، أو المغنزيوم، أو الكالسيوم. يوضّح الشكل 7.19 منحنى نموذجي للتيار بدلالة الفولتية المطبَّقة لجهاز فولتضوئي تحت الإضاءة كما يحدِّد عدة كميات مفتاحية.



الشكل 7.19 ميزات التيار – الفولتية النمطية لخلية ضوئية معرضة لضوء الشمس. القيم المستحصلة مُناقشة في متن الكتاب.

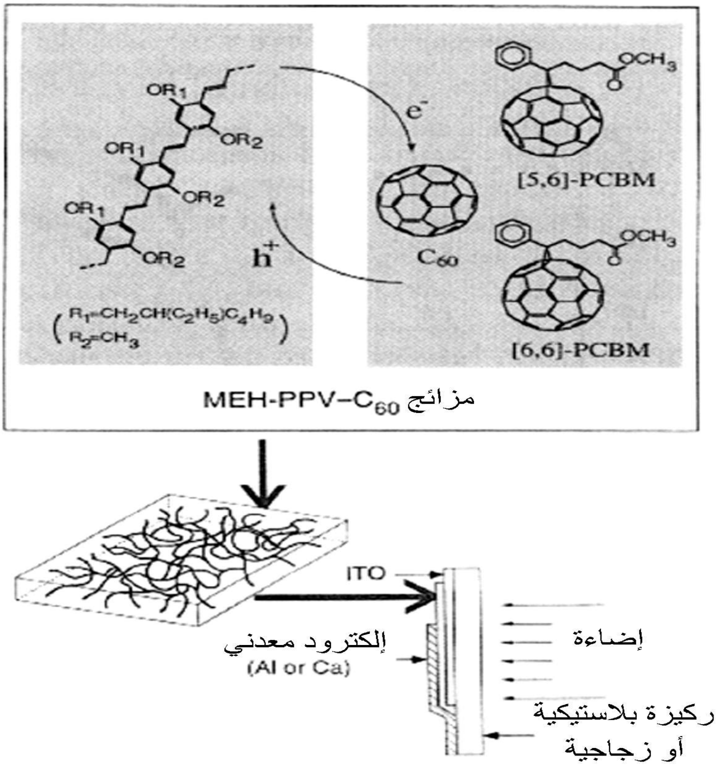
إن تيار قصر دارة (I_{SC}) هو التيار المقاس مع مقاومة صفر (مثال، مقياس التيار) بين الأنود والكاتود. أما فولتية الدارة المفتوحة (V_{OC}) فهي قيمة التحيُّز الخارجي المطبق الذي عنده يكون التيار صفراً. ذلك لأن الفولتية المطبقة تكون عندها معاكسةً بالضبط للفولتية المولّدة من قبل الجهاز تحت الإضاءة. إنّ هذا قياس للفولتية المولَّدة من قبل الجهاز مع مقاومة لانهائية (مثال، مقياس الفولط) بين الأنود والكاتود. مثالياً، يبدي الجهاز منحنى I-V مستطيلاً بين هاتين النقطتين الموافقتين لكفاءة طاقة في حدها الأعلى عند أي

حمل خارجي (مقاومة). في الواقع، تبدي الأجهزة منحنياً مثل الذي مبيَّن بخط غير متقطع. بما أنّ طاقة الخرج هي حاصل ضرب التيار والفولتية ($P = I \cdot V$)، فسيكون هناك طاقة خرج قصوى لبعض قيم التيار والفولتية التي هي أقل من I_{SC} و V_{OC}، على التوالي. يمكننا تعريف كمية معروفة باسم عامل الملء (Fill Factor-FF) الذي هو نسبة طاقة الخرج الفعلية القصوى إلى تلك للحالة المثالية (I_{SC} V_{OC}). ومن ثمّ، $FF=(I_{MP}\ V_{MP})/(I_{SC}\ V_{OC})$ حيث I_{MP} وV_{MP} هما التيار والفولتية عند نقطة الفولتية القصوى. بشكل واضح، نريد جعل V_{OC} و I_{SC} و FF في حدّها الأعلى ليكون عمل الخلية الشمسية الأكثر كفاءة.

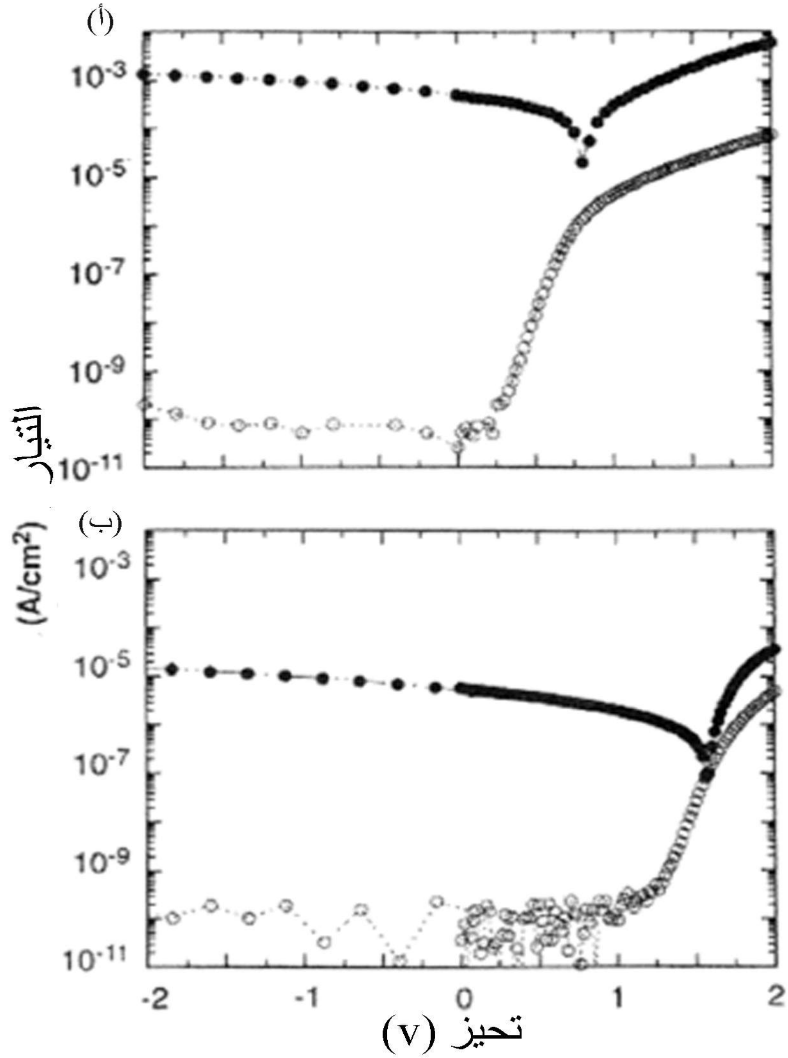
إحدى المقاربات لضمان التقارب بين النوعين المانح والمتقبّل بغية توفير انتقال شحنة فعّال، هي بالصب الدوامي لغشاء مزيجيّ ابتداء من محلول يحوي المكوِّنين. ولكنّ C_{60} يذوب فقط بشكل ضعيف في المحاليل العضوية التي ابتداء منها يجري الصب الدوامي للبوليميرات نصف الموصلة، وهو أيضاً عرضة لتكتل بمقياس كبير في مزائج كهذه (Blends). وقد جرى حلّ هذه المسألة باستخدام بوليمير ثانٍ نصف موصل أو فوليرين مشتق بصفة متقبِّل، وكلاهما عاليا الذوبان. يزداد كلّ من كمون التأين وألفة الإلكترون لمشتق سيانو (Cyano) من PPV (CN-PPV) بمقدار ~0.5 eV بالنسبة إلى MEH-PPV. لقد أظهرت الأغشية المحضرة بالصب الدوامي من مزائج MEH-PPV و CN-PPV انفصالاً بالطور على طول مقياس من 10 إلى 100 nm. [16] يكوِّن الغشاء المزيج شبكةً بوليميرية متداخلة حيث يمكن للثقوب أن تنتشر بفعالية عبر طور MEH-PPV المانح للإلكترون إلى الأنود ITO ويمكن للإلكترونات أن تنتشر بفعالية عبر طور CN-PPV المتقبِّل للإلكترون إلى الكاتود المعدني. تبدي الأجهزة المحضرة من المزيج قيم I_{SC} أكبر بمرتبتي كِبر من تلك الخاصة بالأجهزة التي تحوي أيّاً من البوليميرين لوحده.

يمكن لاشتقاق الـــ C_{60} أن يزيد قابليته للذوبان بشكل كبير، كما في حالة المشتقات المسماة PCBM في الشكل 8.19، التي تبدي التشكيل النموذجي لجهاز بوليمير فولتضوئي تفيد كذلك مزائج الـــ MEH-PPV والـــ PCBM بوصفها وصلات متغايرة جسيمة بحيث تكون فيها مساحة السطح البيني بين المركبتين المانحة والمتقبّلة متزايدة بشكل كبير.[17] يبين الشكل 9.19 رسماً بيانياً نصف لوغاريتمي لكثافة التيار الضوئي بدلالة التحيّز الخارجي المطبق على الأجهزة MEH-PPV مع وبدون PCBM. يزداد تيار دارة القصر بمرتبتي كِبر في جهاز المزيج، موضِّحاً فصل الشحنة الفعّال في هذه الحالة. التناقص في الـــ V_{OC} من 1.6 V إلى 0.8 V ليس مرغوباً، ولكنه نتيجة لانتقال الإلكترون

إلى المدار الجزيئي غير المسكون والأدنى – (Lowest Unoccupied Molecular Orbital LUMO) للـــ PCBM. إنّ كفاءة تحويل الطاقة الأحادية اللون (نسبة الطاقة الكهربائية للخرج إلى الطاقة البصرية للدخل) هي %3~ الموافقة لإضاءة عند 430 nm. للتقييم بصفته خلية شمسية تحوّل ضوء الشمس إلى قدرة كهربائية، يجب الأخذ بعين الاعتبار طيف الأشعة الشمسية عند سطح الأرض بدل تقييم الجهاز عند الطول الموجي الموافق لذروة كفاءته. وبسبب نطاقات الامتصاص الضيقة نسبياً للبوليميرات المترافقة، فإن إجمالي كفاءة تحويل الطاقة تحت إضاءة هي عادة أقل بحوالى مرتبة كِبر من قيمة الذروة أحادية اللون. أدى التقدم المستمر في المواد وفي مورفولوجيتها إلى إجمالي كفاءات تحويل الطاقة ضمن شروط إضاءة شمسية إلى حوالى %2.5 لمزائج MDMO-PPV و PCBM.[18] للمقارنة، تكون كفاءات تحويل الطاقة في الخلايا الشمسية السليكونية التجارية هي عادة من %10 إلى %15.



الشكل 8.19 توضيح تخطيطي لانتقال شحنة مستحث ضوئياً في مزائج من MEH-PPV ومشتقات C_{60}. جرى أيضاً إيضاح فصل الطور إلى شبكة مزدوجة الاستمرارية والتشكيل العام لجهاز بوليمير فوتوفلطائي (من المرجع 17 بإذن من الرابطة الأمريكية لتقدم العلوم).



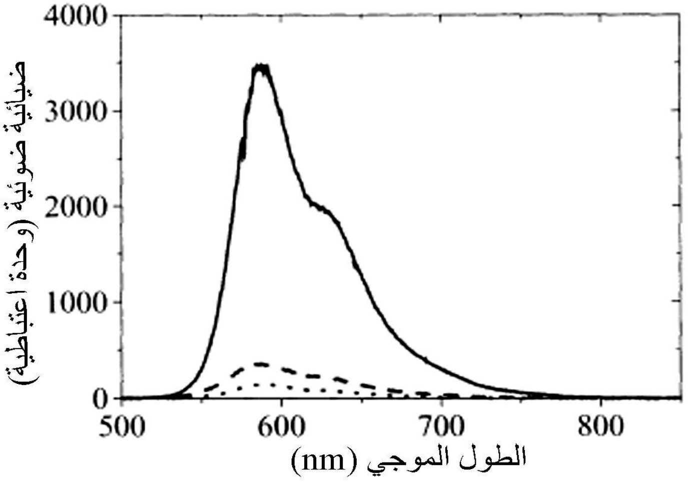
الشكل 9.19 خصائص مميزة I-V لـ (أ) جهاز Ca/MEH-PPV: [6,6] PCBM/ITO و (ب) جهاز Ca/MEH-PPV/ITO في العتمة (دوائر فاتحة) وتحت إضاءة 20 mW/cm^2 عند 430 nm (دوائر غامقة) (من المرجع 17 بإذن من الرابطة الأمريكية لتقدم العلوم).

وفي حين أنّ مقاربة الشبكة المتداخلة تجعل كفاءة انتقال الشحنة عظمى، فإنه يُتوقّع إمكانية تحسين انتقال الشحنة وتجميعها عند الإلكترودين بواسطة بنية متدرجة من مانح غنيّ عند الأنود ومتقبل غنيّ عند الكاتود. جرى تطوير عدة مقاربات لتوفير هذا

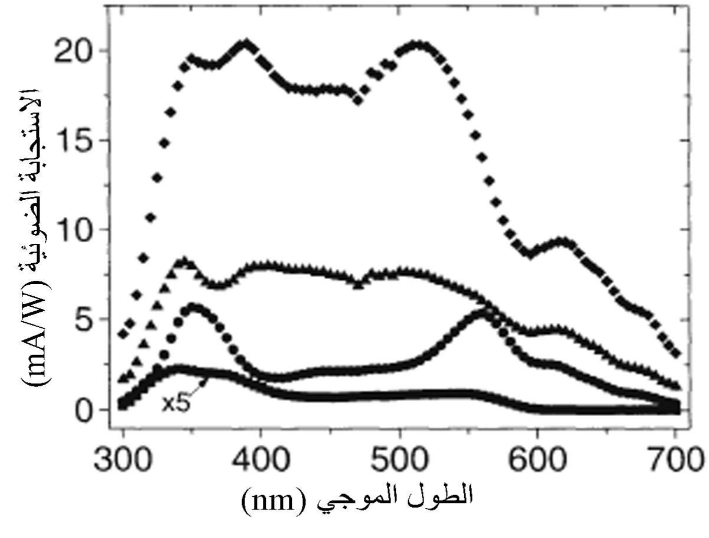
المخطط المتدرج لتركيز متقبل– مانح. تطلّبت إحدى هذه الطرائق صباً دوامياً لطبقة المانح في البداية، ومن ثمّ صبّاً دوامياً لطبقة المتقبّل ابتداء من مذيب يكون فيه المانح منحلاً جزئياً. إنّ بوليمير poly[2-mehtoxy–5-(3΄,7΄–dimethyloctyloxy–1,4–phenylene] (MDMO-PPV) عالي الذوبان في الكزيلين Xylene عند 90°C، ولكنه قليل الذوبان عند درجة حرارة الغرفة. جرى تصنيع أجهزة بواسطة الصب الدوامي لــ MDMO–PPV من محلول حار، ومن ثم الصب الدوامي لــ PCBM من محلول كزيلين عند درجة حرارة الغرفة.[19] كانت كفاءة تحويل طاقة الطيف الشمسي 0.5%، وهي خمس مرات أكبر من تلك الخاصة بأجهزة محضرة من مزيج المادتين نفسيهما.

مقاربة ثانية هي تقنية التصفيح (Lamination) حيث يُرسَّب المتقبل على الكاتود فوق ركيزة ويُرسّب المانح على الأنود فوق ركيزة ثانية. يُضغَط الاثنان معاً بينما يكون أحد الغشاءين عند درجة حرارة مرتفعة بغية تأمين تداخل للطبقتين.[20] أبدت الأجهزة الصفيحية المصنعة من مشتق سيانو لــ PPV فوق كاتود من الكالسيوم ومن مشتق لبولي ثيوفين Polythiophene فوق أنود الـــ ITO كفاءات تحويل طاقة إجمالية بمقدار 1.9%، وهي أكبر بمرتبة كِبَر من تلك الخاصة بأجهزة من مزائج من البوليميرين.

وتقوم طريقة ثالثة على البدء بطبقتين وباستعمال الانتشار البيني المعزّز حرارياً لإنشاء وصلة متغايرة جسيمة ومتدرجة.[21] جرى ترسيب طبقة C_{60} بالتسامي فوق طبقة مصبوبة دوامياً من MEH – PPV، وكلّ منهما بسماكة 100 nm~. استُحِثَّ الانتشار البيني بالتسخين إلى جوار درجة حرارة الانتقال الزجاجي MEH-PPV (230°C) لمدة خمس دقائق. يبيِّن الشكل 10.19 التناقص في شدة الضيائية الضوئية بمرتبة كِبر للأجهزة المسخنة عند 150°C و250°C مقارنةً بأجهزة غير مسخنة، موضحاً التقارب المحسّن لنوعي المانح والمتقبل ضمن الجهاز. وفي حين لم تبيِّن الأجهزة المسخنة عند 150°C ازدياداً واضحاً في ذروة الاستجابة الضوئية (Photo-responsivity) (كثافة تيار قصر الدارة مقسوم على الشدة البصرية)، فقد أبدت الأجهزة المسخنة عند 250°C ازدياداً بمقدار مرتبة كِبَر في التيار الضوئي على كامل الطيف المرئي، كما يوضِّحه الشكل 11.19. يدل هذا على أنه في حين يكون انتقال الشحنة فعّالاً في الأجهزة المسخنة عند 150°C، يصبح نقل الشحنة خارج الجهاز فعّالاً فقط عند مستوى أعلى من الانتشار البيني المستحث عند 250°C .



الشكل 10.19 التألقية الضوئية لجهاز مزدوج الطبقة C_{60} / MEH – PPV غير مسخّن (المستمر) وجهازي MEH – PPV/C_{60} مسخنين (5 دقائق عند 150°C (المنقط) و5 دقائق عند 250°C (المتقطع)). (من المرجع 21 بإذن من المعهد الأمريكي للفيزياء).

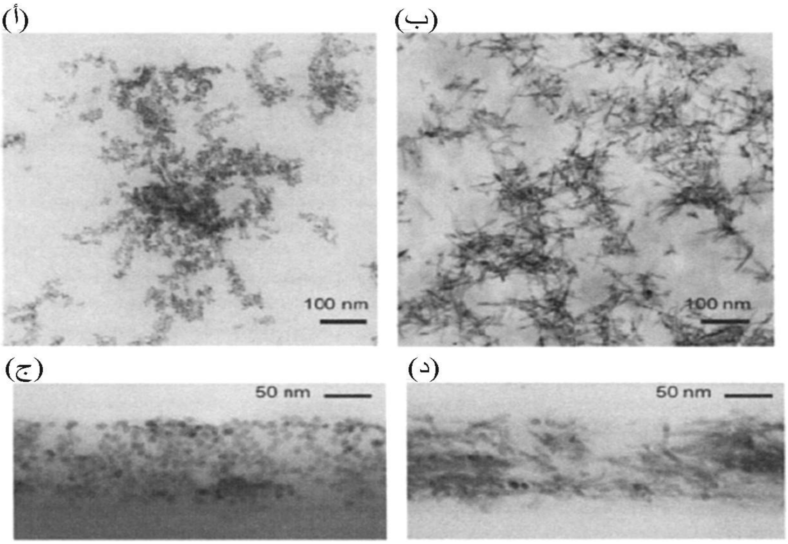


الشكل 11.19 الاستجابة الضوئية لجهاز MEH – PPV (المربعات مضخمة بـــ ×5)، جهاز مزدوج الطبقة C_{60} / MEH – PPV غير مسخن (دوائر)، جهاز مزدوج الطبقة – MEH PPV / C_{60} مسخن عند 150°C لمدة 5 دقائق (مثلثات) وجهاز مزدوج الطبقة – MEH PPV / C_{60} مسخن عند 250°C لمدة 5 دقائق (معيّنات) (من المرجع 21 بإذن من المعهد الأمريكي للفيزياء).

بالإضافة إلى C_{60}، جرى أيضاً استعمال مواد نانوية مثل الأنابيب النانوية الكربونية والقضبان النانوية نصف الموصلة في الفولتضوئية البوليميرية لتحسين انتقال الشحنة ونقلها. جرى تضمين أنابيب كربونية نانوية أحادية الجدار في مزائج مع poly-3 (octylthiophene).[22] جرت إذابة البوليمير والــ SWNTs معاً في الكلوروفورم، وخضعت إلى صبّ دوامي على شكل أغشية بسماكة 60 nm فوق ركائز زجاجية مطلية ITO ومغطاة بكاتود من Al. أبدت الأجهزة بوجود الــ SWNTs تيارات قصر دارة أكبر بمرتبتي كِبَر من تلك التي بدون SWNTs وازدياداً في الــ V_{OC} من 0.35 V إلى 0.75 V. تدل هذه النتائج على أن الأنابيب النانوية تخدم بصفتها متقبلات إلكترون فعّالة وعوامل نقل الشحنة في الفولتضوئية البوليميرية.

تجمع الجسيمات النانوية والقضبان النانوية غير العضوية ونصف الموصلة بين قابلية توليف (Tunability) الفجوة النطاقية وفق حجم الجسيمات مع تحرّكية (Mobility) للإلكترونات أكبر من تلك الموجودة عادة في المواد العضوية. جرت إذابة قضبان نانوية CdSe بوجود poly-3(hexylthiophene)(P3HT) في خليط من البيريدين (Pyridine) والكلوروفورم.[23] كانت الأغشية بسماكة 200 nm وتحتوي على 90% وزناً من قضبان نانوية CdSe. سمح التنوع بالنسبة الباعية للقضبان النانوية من 7 nm قطراً بـــ 7 nm طولاً إلى 7 nm قطراً بـــ 60 nm طولاً بتوليف حرف الامتصاص البصري والمسافة التي يمكن نقل الشحنة عليها قبل أن يكون القفز مطلوباً من قضيب نانوي إلى آخر.

يبيِّن الشكل 12.19 صور TEM لقضبان نانوية 7 nm بـــ 7 nm و 7 nm بـــ 60 nm وبنسبة 20% وزناً في البوليمير، بالإضافة إلى صور للمقطع العرضي لأغشية بوليمير – قضيب نانوي. جرى الحصول على أفضل أداء فولتضوئية في الأغشية ذات السماكة 200 nm من قضبان نانوية CdSe بنسبة وزنية 90% وبأبعاد 7 nm بـــ 60 nm في P3HT. أظهرت القضبان النانوية ذات النسبة الباعية العالية امتصاصاً بصرياً عند أطوال موجية أكبر، وانتقال شحنة محسّناً نتيجة لكبر طولها. جرى الحصول على كفاءة تحويل طاقة قدرها 1.7% لطيف شمسي محاكى وV_{OC} بقيمة 0.7 V.



الشكل 12.19 صور TEM لـــ 20 % وزناً من(أ) و (ب) على التوالي بلورات نانوية CdSe في P3HT 7 nm بـــ 7 nm و 7 nm بـــ 10 nm وصورتان TEM لمقطع عرضي (ج) لغشاء بسماكة 110 nm من 60 % وزناً من بلورات نانوية 10 nm بـــ 10 nm و(د) غشاء بسماكة 100 nm من 40 % وزناً من قضبان نانوية في P3HT.

(من المرجع 23 بإذن من الجمعية الأمريكية لتقدم العلوم).

4.19 مواد بصرية عضوية غير خطية مجمعة ذاتياً

Self-assembled organic nonlinear optical materials

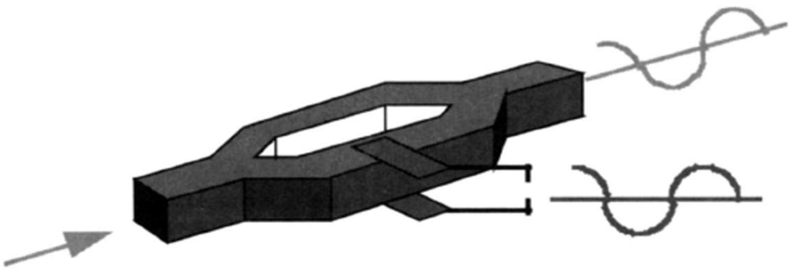
تشير البصريات غير الخطية (Non-linear optics – NLO) إلى ظواهر تكون فيها استقطابية الوسط متعلقة بشكل غير خطي بالمجالات الكهربائية و/أو بالمغنطيسية الواردة. كنتيجة لذلك، يمكن للخصائص البصرية للمادة مثل معامل الانكسار أو الامتصاص أن تتعلق بالشدة الواردة أو بالفولتية المطبقة. يسمح هذا بصناعة مبدلات ومعدِّلات بصرية متحكم بها بصرياً أو كهربائياً. لكي يكون للمادة طواعية بصرية (Optical susceptilities) غير خطية بمرتبة زوجية غير معدومة، يجب على المادة أن تفتقر لمركز قلب (Center of inversion) عند المستوى الماكروي.[24] إنّ الطواعية الماكروية من المرتبة الثانية $\chi^{(2)}$ (درجة ثانية Quadratic) ذات أهمية خاصة، وهي التي تحكم الاستقطابية غير الخطية للوسط عند تردد ω_3 استجابةً إلى مجالات كهربائية (بصرية) عند الترددين ω_1 و ω_2 من خلال :

$$P_i^{\omega_3} = \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2) E_j^{\omega_1} E_k^{\omega_2}, \qquad (1.19)$$

حيث يدل الــرمز السفلي على اتجاهات استقطابات المجالات. إنّ معدّل الدليل الموجي Mach-Zehnder الموضَّح في الشكل 3.19 هو مثال على تطبيقٍ مهمٍ لمادة ذات $\chi^{(2)}$. يتم إقران الضوء من ليف بصري في الدليل الموجي من جهة اليسار، ويفصل تفرعُ الدليل الموجي الإشارة إلى حزمتين بشدتين متساويتين. يجري تغيير معامل انكسار المادة، عبر عملية الــ $\chi^{(2)}$ المعروفة بالمفعول الكهروبصري، وذلك بتطبيق فولتية dc أو فولتية بتردد منخفض على إحدى ذراعي الجهاز الذي يغيِّر بالتالي طول المسار البصري لهذه الذراع ويعدّل الإشارة الضوئية عند المخرج. تُسمّى الفولتية المطلوبة لتغيير الخرج من القيمة القصوى إلى الصفر فولتية نصف الموجة (V_π) وهو متعلق بــ $\chi^{(2)}$ وفق العلاقة

$$V_\pi = (n\, d\, \lambda) / (2L\, \chi^{(2)}) \qquad (2.19)$$

حيث إن d سماكة الدليل الموجي، λ الطول الموجي، L طول ذراعي الدليل الموجي، و n معامل الانكسار.

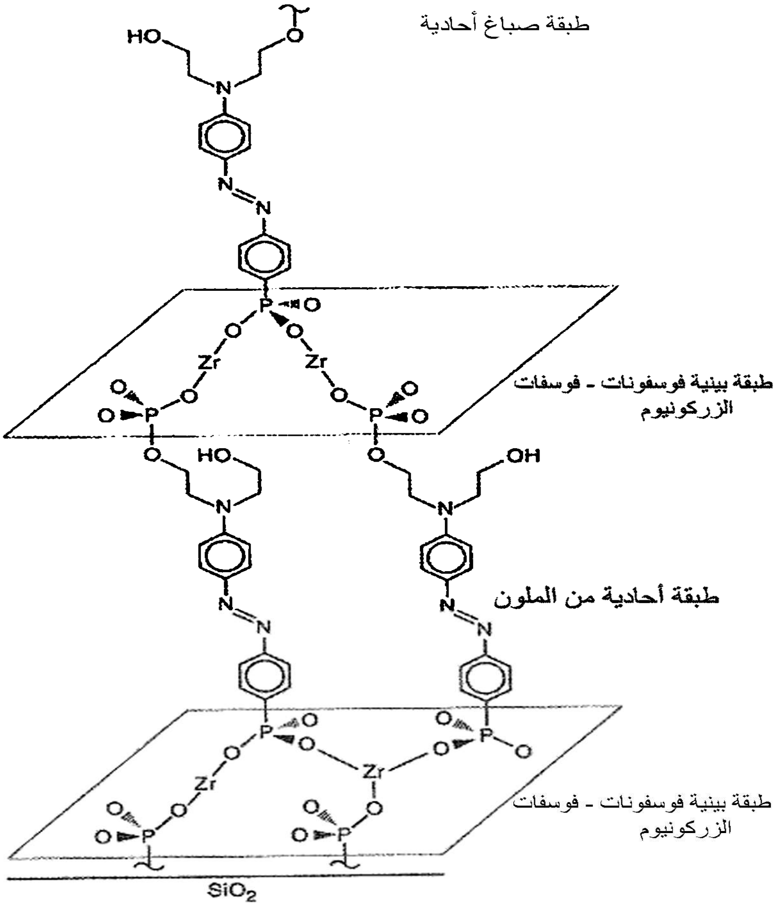


الشكل 13.19 معدّل دليل موجي ماك – زِندر (Mach-Zehnder). يعدّل الدخل الكهربائي الخرج البصري بفضل $\chi^{(2)}$.

بما أنّ المفاعيل البصرية غير الخطية من المرتبة الثانية $\chi^{(2)}$، مثل التوليد التوافقي، والاهتزاز الوسيطي البصري، والمفعول الكهروبصري، هي تربيعية (Quadratic) بالنسبة إلى المجالات المطبقة، فإنّ الاعتبارات التناظرية تقضي بأن تكون المادة غير مركزية التناظر حتى يكون لها $\chi^{(2)}$ غير معدوم. إنّ مواد الــ $\chi^{(2)}$ الأكثر شيوعاً هي الكهربائية–الحديدية (الفيرّوكهربائية)، والبلّورات غير العضوية مثل نيوبات الليثيوم (Lithium Niobate) وفوسفات البوتاسيوم الثنائي الهيدروجين (KDP)، وبيتا – بورات الباريوم (BBO). إنّ تنمية بلّورات عالية النوعية عملية صعبة، وتستهلك وقتاً، ومكلفة.

للمواد العضوية الكثير من الميزات الممكنة على البلّورات غير العضوية من جهة تطبيقات $\chi^{(2)}$: (1) قيم $\chi^{(2)}$ عالية؛ (2) ثابت عازل كهربائي منخفض، مما يسمح بتعديل كهروبصري عند الترددات العالية؛ (3) شفافية عالية؛ (4) أزمنة استجابة فائقة السرعة ($< 10^{-15}$ s) نتيجة لآليات غير مرنانة؛ (5) سهولة في التصنيع وتكلفة منخفضة؛ (6) تنميط بسيط للدليل الموجي بواسطة الفوتو – تبييض (Photo-bleaching). ونتيجة لتعدد التحويل الترددي المحتمل، والتعديل البصري، وتطبيقات التبديل البصري التي تنشأ عن الطواعية من المرتبة الثانية $\chi^{(2)}$، فقد جرى تطوير عدة طرائق حديثة لتوليد مواد لاتناظرية المركز (Non-centrosymmetric) متضمنةً جزيئات عضوية ذات طواعية جزيئية كبيرة β. يتضمَّن هذا البوليميرات الموجهة تحت تأثير مجال كهربائي، أغشية لانغمير – بلودجت، وبنى أحادية الطبقة مجمعة ذاتياً.

جرى في العقدين الأخيرين بحث مكثف وجهد في التطوير في مجال البوليميرات الموجّهة. إنها عبارة عن مصفوفة بوليميرية زجاجية تحتوي على حامل اللون (كروموفور) NLO (Chromophore) إما على شكل إشابة ضيف أو بصفته بديلاً مرتبط تشاركياً.[25] الكروموفور NLO العضوي هو عبارة عن جزيء طويل ومترافق مع كِسرة (Moiety) مانحة للإلكترون وأخرى متقبلة للإلكترون متوضعتين في النهايتين المتقابلتين، مما يؤدي إلى قابلية استقطاب عالية، وبنية قطبية. في الحالة اللابلورية واللامتناحية، لن تكون هناك استجابة $\chi^{(2)}$ لأن المادة هي ماكروياً مركزية التناظر، بالرغم من أنّ عدم التناظر المركزي المطلوب محقق على المستوى الجزيئي. للحصول على $\chi^{(2)}$ غير معدوم، يُسخّن البوليمير فوق درجة حرارة انتقاله الزجاجي، T_g، ويُطبق مجال كهربائي لتحقيق ترتيب قطبي للكروموفورات NLO، ومن ثمّ يُبرّد البوليمير إلى درجة حرارة الغرفة في حين يبقى المجال مطبقاً بغية تجميد الترتيب في لاتناظر مركزي. لقد جرى برهان الإمكانية الاستثنائية للمواد العضوية الكهروضوئية في بوليميرات موجّهة ذات تعديل بصري كامل عند <1.0 V وعند > 100 GHz.[26] وفي حين جرى إثبات أنّ عودة التوجيه إلى العشوائية، في نهاية المطاف حيث الحالة المتناحية، هي مسألة رافعة للتحدي، يستمر التقدم من خلال العمل عبر استعمال مضيفات ذات T_g عالية، وترابط تشاركي للكروموفور مع البوليمير، وبوليميرات متشابكة تصالبياً، وبنى شجرية التشعب (Dendrimer). على سبيل المثال، أظهرت مواد حديثة استقرارية لأكثر من 1000 ساعة عند 85°C.[27]



الشكل 14.19 مخطط إيضاحي لمتعدد طبقات مجمع ذاتياً وقطبي منمّى مع طبقات بينية من فوسفونات فوسفات الزركونيوم (Zr phosphate phosphonate). (من المرجع 28 بإذن من الجمعية الأمريكية لتقدم العلوم)

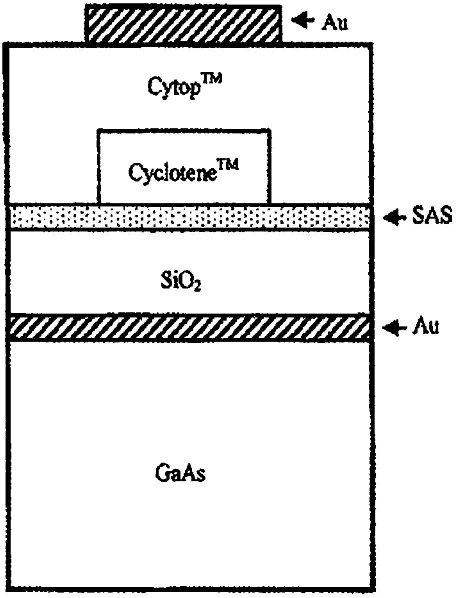
بسبب التحديات في الحصول على استقرارية زمنية وحرارية في البوليميرات الموجّهة (Poled)، فقد جرى تطوير مقاربات بديلة في تصنيع مواد عضوية لا تماثلية المركز (Non-centro-symmetric) التي لا تتطلب محاولة "تجميد" الاصطفاف الذي هو غير مستقر ترموديناميكياً. من الإفادة الخاصة هنا، إنّ طرائق التجميع الذاتي للحصول على ترتيب قطبي في المواد العضوية NLO هي أمر ذو أهمية استثنائية. تتطلب إحدى المقاربات استخدام ترسيب تشاركي طبقة تلو الأخرى بحيث إنّ كل خطوة تفاعل تنتهي ذاتياً بعد ترسيب طبقة أحادية. جرى تطوير طرائق تستخدم كيمياء فوسفونات فوسفات

الزركونيوم[28] والسيلوكسان.[29] في الحالة الأولى، الموضَّحة في الشكل 14.19، يخضع السطح المنتهي بأمين أو بهيدروكسيل على ركيزة زجاجية إلى تفاعل فوسفورية (Phosphorylated)، ومن ثمّ تفاعل زركونية (Zirconated) بالتغطيس في محلولين ملائمين خلال خمس دقائق لكل واحد.

ينتج من التغطيس مدة 10 دقائق في محلول يحتوي كروموفور NLO من -4}-4-[N,N-bis (2-hydroxyethyl)amino]phenylazo}phenylphoshonic acid ارتباط تشاركي للملوِّن أحادي الطبقة. تتكرر بعدئذ العملية لبناء بنية متعددة الطبقات. صُنِّعت بعض الأغشية لغاية 30 طبقة. تشير التنمية الخطية للامتصاصية وللسماكة المقاسة بواسطة مقياس القطع الناقص (Ellipsometry) مع عدد الطبقات إلى التنمية المنتظمة والمتسقة للطبقات المتتالية. لقد قيست الاستجابة البصرية اللاخطية من المرتبة الثانية للأغشية عن طريق التوليد التوافقي الثاني (Second Harmonic Generation – SHG)، والمعروفة أيضاً بمضاعفة التردد (Frequency Doubling). في عملية الـــ $\chi^{(2)}$ هذه، تولِّد المادة ضوءاً عند تردد 2ω بصفته استجابة للضوء الوارد عند تردد ω. في حالة أغشية أرقّ من طول الترابط l_c للمادة ($l_c = \lambda/[4(n^{2\omega} - n^{\omega})]$)، حيث λ الطول الموجي، وn معامل الانكسار عند كل تردد)، يُتوقع أن تنمو شدة الـــ SHG تربيعياً مع سماكة الغشاء. بما أن l_c هو عادة بحدود 10 μm وسماكة الطبقات هي 1.6 nm، فإنّ ذلك الشرط محقق في الحالة الراهنة. تبدي الأغشية تبعية تربيعية لعدد الطبقات، مبينةً أن كل طبقة متعاقبة لها الدرجة نفسها من الترتيب القطبي. إنّ مقارنة شدة SHG لمتعدد طبقات مجمّع ذاتياً مع تلك الموافقة لمادة ذات قيمة $\chi^{(2)}$ معروفة، مثل الكوارتز، تسمح بتحديد قيمة $\chi^{(2)}$ للأغشية. لقد كانت قيمة $\chi^{(2)}$ المقاسة هي 50×10^{-9} esu. للمقارنة، فإنّ قيمة $\chi^{(2)}$ لبلورة NLO الشائعة غير العضوية من نيوبات الليثيوم هي 200×10^{-9} esu.

جرى تطوير عدة تعديلات لتنمية عدة طبقات قطبية مجمعة ذاتياً باستعمال كيمياء السيلوكسان. في مقاربة أولى،[30] غُطِّست الركيزة في محلول يحتوي على كاشف سيلاني لمدة 18 إلى 64 ساعة، وشويت عند 115°C لمدة 15 دقيقة، ومن ثم غُطِّست في محلول يحتوي على كروموفور NLO (ثنائي ألكيل أمينو) ستيلبازول (dialkylamino)stilbazole خلال 20 ساعة. جرى الحصول على قيمة $\chi^{(2)}$ قدرها 300×10^{-9} esu بواسطة قياسات SHG. لقد حصل تطوير لإجراءات ترسيب أكثر سرعة أدّت بشكل مشابه إلى استجابات NLO كبيرة. جرى تجميع طبقة أحادية من مشتق $SiCl_2I$ لكروموفور آزوبنزيني

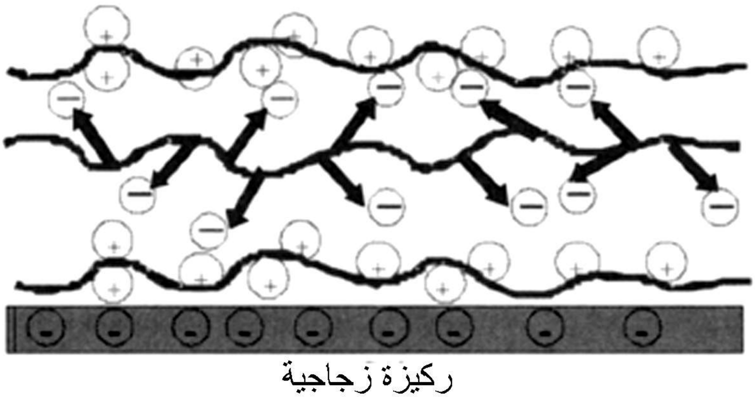
Azobenzene فوق الركيزة بالتغطيس في محلول خلال 15 دقيقة. إنّ التغطيس في محلول ثناني كلور السيلوكسان Octachlorotrisiloxane خلال 25 دقيقة يزيل مجموعة حماية عن النهاية الحرة للجزيء ويغطيها بطبقة بولي سيلوكسان Polysiloxane.[31] يجري تكرار الإجرائية للوصول إلى بنية متعددة الطبقات. لقد لوحظ النمو التربيعي لشدة الـــ SHG مع عدد الطبقات، وجرى الحصول على قيمة $\chi^{(2)}$ قدرها 430×10^{-9} esu. جرى تضْمين البنية التشاركية المتعددة الطبقات والمجمعة ذاتياً من هذا النوع في جهاز تعديل كهروبصري باستعمال بنية الدليل الموجي الموضَّح في الشكل 15.19.[32] ولأنّ معامل الانكسار في الوسط المحيط أقل، فإن الضوء سوف يُحصَر في الـــ Cyclotene™ والشبكة الفائقة المجمعة ذاتياً (Self-assembled super lacttice –SAS) بالانعكاس الكلي الداخلي. تتكون الـــ SAS من 40 طبقة مع سماكة كلية قدرها 150 nm. إنّ هذه رقيقة جداً لتخدم بصفتها دليلاً موجياً فعّالاً، لذلك تُستعمل أيضاً طبقة الـــ Cyclotene™. ولكنّ ذلك يعني أنّ معظم الضوء لا يتفاعل مع الوسط الكهروضوئي. ونتيجة لذلك فإنّ الجهد المطلوب للتوليف (Modulation) هو أكبر بكثير مما هو مطلوب فيما لو كُوِّن الدليل الموجي حصرياً من مادة كهروضوئية. مع ذلك، فقد لوحظ توليف ضوئي كليّ بتطبيق 340 V، مما يثبت مبدأ التعديل الكهروضوئي ابتداء من المواد العضوية NLO المجمعة ذاتياً.



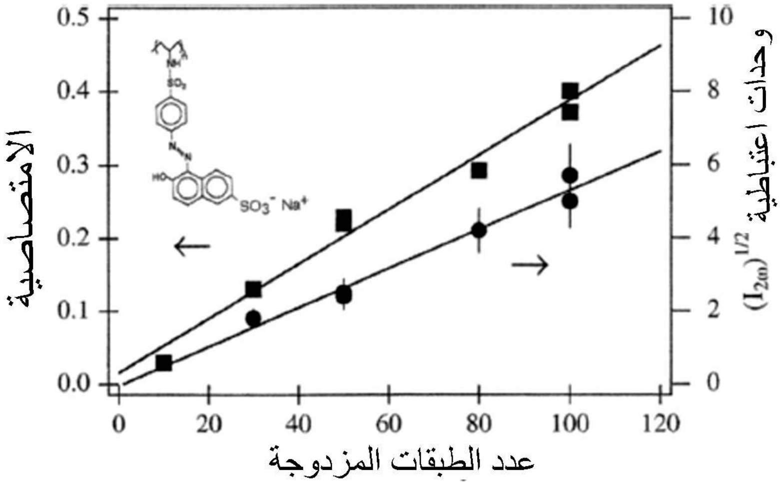
الشكل 15.19 مقطع عرضي تخطيطي لدليل موجي مولّف كهروضوئي مع شبكة فائقة عضوية فعالة مجمعة ذاتياً (SAS) (من المرجع 32، بإذن من المعهد الأمريكي للفيزياء).

جرت أيضاً صناعة الأغشية العضوية NLO القطبية باستعمال عملية الترسيب الكهروستاتي طبقة تلو الأخرى (القسم 1.4.2).[33–37] استُخدمت تعديلات عديدة عليها، ولكن الأكثر شيوعاً يتطلب استعمال بوليمير كهروليتي (Polyelectrolyte) يحتوي على الكروموفور NLO المترافق بصفته مجموعة جانبية مع كِسرة أيونية (Ionic moiety) نهائية. عادةً، ليس للبوليمير الكهروليتي ذي الشحنة المعاكسة كروموفور NLO ويخدم بشكل أساسي بصفته "لاصقاً" لتنمية الطبقات المتعددة. إنّ الربط الكهروستاتي بين الكروموفور والطبقة الواقعة تحته والمشحونة عكساً يؤمّن توجيهاً للكروموفور بشكل مفضل نحو الركيزة. يوضّح الشكل 16.19 تخطيطياً البنية. كذلك يوضّح الشكل أن امتزاز الطبقة التالية المشحونة عكساً يتطلب توجيه جزء من الكروموفورات بعيداً عن الركيزة. من المتوقع أنّ هذه المنافسة في توجيه الكروموفورات في اتجاهين متعاكسين سوف تؤدي إلى تخفيض في محصلة الترتيب القطبي، ومن ثمّ ستخفّض من قيمة $\chi^{(2)}$ للغشاء. توضّح قياسات SHG، بالرغم من ذلك، إنّ الإلغاء ليس كاملاً، وإنّ ترتيباً قطبياً إجمالياً متوفّر في الأغشية المجمعة ذاتياً والمصنعة بهذه الطريقة. على سبيل المثال، يبيِّن الشكل 17.19 النمو الخطي للامتصاصية (Absorbance) والنمو التربيعي لشدة SHG مع سماكة غشاء تصل إلى 100 طبقة مزدوجة لأغشية مصنوعة من بوليمير كهروليتي مع زمرة آزوبنزين (Azobenzene) جانبية.[38] إنّ قيمة $\chi^{(2)}$ لهذه الأغشية متواضعة نسبياً 1.3×10^{-9} esu، ومن المحتمل أن هذا ناتج من الإلغاء الجزئي للكروموفورات الموجهة في اتجاهين متعاكسين. مع ذلك، فإنّ الاستقرار الزمني والحراري للأغشية ممتاز. لم تبدِ قيم $\chi^{(2)}$ أي ضياع عند درجة حرارة الغرفة على مدى سنوات عديدة، وكذلك لا ضياع خلال 20 ساعة عند 150°C.[39] توفر أيضاً هذه المقاربة في التجميع الذاتي امتزازاً سريعاً للطبقات، عادة ضمن المجال من دقيقة إلى خمس دقائق. ولذلك فقد جرى تطوير طرائق لإلغاء المنافسة في توجيه الكروموفور. تتطلب إحدى التقنيات استخدام كروموفورات مونومرية عوضاً عن كروموفورات بوليميرية وآليتي امتزاز مختلفتين لتوجيه الكروموفور انتقائياً. يبيِّن الشكل 18.19 مخططاً يكون فيه الكروموفور Procion Red MX–5B (PR) مرتبطاً تشاركياً بالـ Poly(allylamine hydrochloride)(PAH) بواسطة التغطيس في محلول خلال ثلاث دقائق عند pH بقيمة 10.5 (عند هذه القيمة يكون الـ PAH غير مرتبط ببروتون).[40] ومن ثمّ يجري ربط طبقة PAH كهروستاتياً بزمرة السلفونات من PR بواسطة التغطيس خلال ثلاث دقائق في محلول عند pH 7 بحيث يكون PAH عندها مرتبطاً بالبروتون. جرى الحصول على $\chi^{(2)}$ بقيمة 11×10^{-9} esu لأغشية PR/PAH مصنّعة بواسطة عملية الترسيب الهجينة الكهروستاتية/ التشاركية هذه. يجب أن

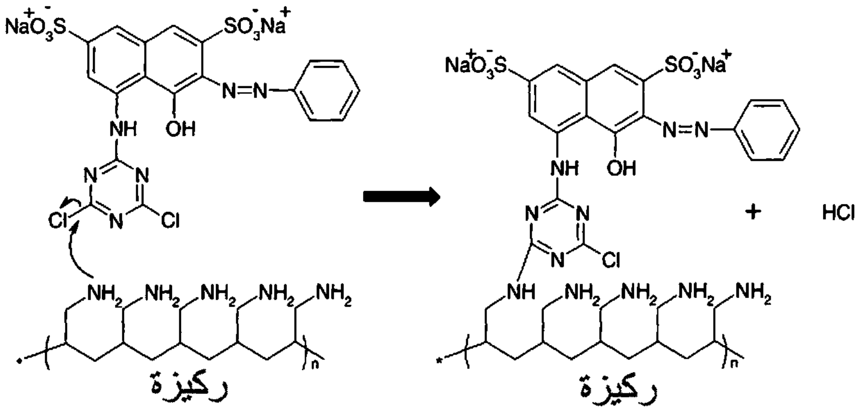
يكون الوصول إلى قيم أعلى بشكل ملموس ممكناً باستعمال كروموفورات ذات طواعية لاخطية NLO عالية.



الشكل 16.19 توضيح مخططي للترتيب القطبي في غشاء مصنع بعملية ترسيب كهروستاتي طبقة تلو الأخرى. مُثِّلَت الكروموفورات بأسهم.



الشكل 17.9 الامتصاصية عند 500 nm والجذر التربيعي لشدة SHG بدلالة عدد الطبقات المزدوجة لأغشية مصنعة بترسيب بوليمير كهروليتي طبقة تلو الأخرى (من المرجع 38 بإذن من المعهد الأمريكي للفيزياء).



الشكل 18.19 توضيح مخططي لعملية ترسيب هجينة تشاركية/كهروستاتية بغية تصنيع عدة طبقات قطبية مجمّعة ذاتياً (من المرجع 40 بإذن من دار النشر WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.).

5.19 ملخص Summary

- للمواد العضوية والبوليميرية المترافقة موصليات، وشدات امتصاص، واستقطابيات عالية تجعل منها مواد مهمة للإلكترونيات البصرية.

- توفِّر الطبقات الأحادية المجمعة ذاتياً التحكم على المقياس النانوي في حقن الإلكترونات والثقوب في الديودات العضوية الباعثة للضوء بصفته طريقة لتعزيز أداء الجهاز.

- تعتمد البوليميرات الفولتضوئية على انتقال الشحنة الفعّال بين مانحات الإلكترون ومتقبلات الإلكترون، التي يجب أن تكون ضمن نطاق 10 nm عن بعضها البعض.

- توفّر الشبكات المتداخلة لبوليميرين نصف موصلين أو بوليمير نصف موصل وفوليرين التقارب المطلوب مانح – متقبّل لتحقيق كفاءة فولتضوئية.

- يمكن إنتاج مخططات ذات تدرج في تراكيز مانح – متقبِّل في البوليميرات الفولتضوئية وفق عدد من طرائق المعالجة.

- الاستجابات البصرية اللاخطية من المرتبة الثانية مفيدة في المعدلات الكهروضوئية، والمبدِّلات، وتتطلب مواد لامتناظرة المركز.
- يمكن لطرائق التجميع الذاتي التشاركية والكهروستاتية أن تنتج مواد عضوية قطبية ذات استجابات بصرية لاخطية كبيرة، ولها استقرار زماني وحراري ممتازان.

أسئلة Questions

1- تبيِّن البيانات في الشكل 9.19أ كثافة تيار قصر دارة $5x10^{-4}$ A/cm^2~. باستعمال المعلومات المعطاة في التعليق، احسب الكفاءة الكمومية الخارجية (جزء الإلكترونات المجمعة بصفته تياراً لكل فوتون وارد).

2- بينما يظهر في الشكل 7.19 السلوك المثالي I-V لخلية شمسية تحت إضاءة موضَّحاً بالمنحني المتقطع، يكون للأجهزة عادة عامل ملء أقل بكثيرمن 1. بتقريب أولي، يمكن توقع أنّ أسوأ حالة ملحوظة يجب أن توافق الاستجابة الخطية (مثل المقاومة) بين تيار قصر الدارة وفولتية الدارة المفتوحة. ما قيمة عامل الملء لهذه الحالة؟ (في الحقيقة، من الممكن جداً، حتى وإن كان ذلك غير مرغوب به كثيراً، أن يكون لعامل الملء قيمة أقل لأنّه يمكن أن يكون لمنحنى I-V مشتق ثان سالب في هذه المنطقة).

3- اعتبر موجة كهرومغنطيسية، بتردد ω، واردة على مادة مع $\chi^{(2)}$ غير معدوم، بحيث يمكن وصف المجال الكهربائي عند نقطة معينة في الفضاء بالعلاقة: $E_t = E_\omega \cos(\omega t)$.

أ- كما تدل عليه المعادلة 1.19، يتناسب الاستقطاب من المرتبة الثانية مع E^2. بإعادة كتابتها فقط بدلالة فقط الدوالي المثلثية الخطية، حدِّد مكوِّنات تردد هذه الاستقطابية.

ب-اعتبر الآن أنه، بالإضافة إلى الموجة عند التردد ω، يوجد أيضاً مجال E_0 dc مطبق على المادة. كما في السؤال (أ)، حدِّد مكوِّنات تردد الاستقطاب من المرتبة الثانية الناتج من المجال الكهربائي الكلي.

ج- يؤدي جزء الاستقطاب من المرتبة الثانية عند التردد ω في السؤال (ب) إلى تعديل في معامل انكسار المادة بواسطة المجال dc المطبق. معتبراً بأن واحد الاستقطابية الخطية ($P = \varepsilon_0 \chi E$) والاستقطابية من المرتبة الثانية عند التردد ω، حدّد معامل الانكسار المعدّل بدلالة E_0، وبيِّن أنه يتعلق خطياً بـــ E_0 عندما يكون الاستقطاب من المرتبة الثانية أصغر بكثير من الاستقطاب من المرتبة الأولى.

References المراجع

1. See, for example, A. J. Heeger, *Reviews of Modern Physics*: vol. 73 (2000), p. 681.

2. C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Applied Physics Letters*: vol. 51 (1987), p. 913.

3. G. E. Jabbour, Y Kawabe, S. E. Shaheen, J. F. Wang, M. M. Morrell, B. Kippelen, and N. Peyghambarian, *Applied Physics Letters*: vol. 71 (1997), p. 1762.

4. Z. Y. Xie, L. S. Hung, and S. T. Lee, *Applied Physics Letters*: vol. 79 (2001), p. 1048

5. E. W. Forsythe, M. A. Abkowitz, and Y. Gao, *Journal of Chemical Physics B*: vol. 104 (2000), p. 3948.

6. C. W. Tang, S. A. VanSlyke, and C. H. Chen, *Journal of Applied Physics*: vol. 65, (1989), p. 3610.

7. M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Nature*: vol. 395 (1998), p. 151.

8. J. E. Malinsky, J. G. C. Veinot, G. E. Jabbour, S. E. Shaheen, J. D. Anderson, P. Lee, A. G. Richter, A. L. Burin, M. A. Ratner, T. J. Marks, N. R. Armstrong, B. Kippelen, P. Dutta, and N. Peyghambarian, *Chemistry of Materials*: vol. 14 (2002), p. 3054

9. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes, *Nature*: vol. 347 (1990), p. 539.

10. For a review, see R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Loglund, and W. R. Salaneck, *Nature*: vol. 397 (1999), p. 121.

11. A. C. Fou, O. Onitsuka, M. Fereira, M. F. Rubner, and B. R. Hsieh, *Journal of Applied Physics*: vol. 79 (1996), p. 7501.

12. O. Onitsuka, A. C. Fou, M. Fereira, B. R. Hsieh, and M. F. Rubner, *Journal of Applied Physics*: vol. 80 (1996), p. 4067.

13. P. K. H. Ho, J. S. Kim, J. H. Burroughes, H. Becker, S. F. Y Li, T. M. Brown, F. Cacialli, and R. H. Friend, *Nature*: vol. 404 (2000), p. 481.

14. N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, and F. Wudl, *Science*: vol. 258 (1992), p. 1474.

15. J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, *Applied Physics Letters*: vol. 68 (1996), p. 3120.

16. J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Grenham, E. A. Marseglia, R. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, *Nature*: vol. 376 (1995), p. 498.

17. G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, *Science*: vol. 270 (1995), p. 1789.

18. S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Saricftci, F. Padinger, T. Fromherz, and J. C. Hummelen, *Applied Physics Letters*: vol. 78 (2001), p. 841.

19. L. Chen, D. Godovsky, O. Inganas, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssens, M. Svensson, and M. R. Andersson, *Advanced Materials*: vol. 12 (2000), p. 1367.

20. M. Granstrom, K. Petrisch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson, and R. H. Friend, *Nature*: vol. 395 (1998), p. 257.

21. M. Drees, K. Premaratne, W. Graupner, J. R. Heflin, R. M. Davis, D. Marciu, and M. Miller, *Applied Physics Letters*: vol. 81 (2002), pp. 4607-4609.

22. E. Kymais and G. A. J. Amataratunga, *Applied Physics Letters*: vol. 80 (2002), p. 111.

23. W. U. Huynh, J. J. Dittmer, and A. P. Alivisatos, *Science*: vol. 295 (2002), p. 2425.

24. See, for example, R. W. Boyd, *Nonlinear Optics* (Boston, MA: Academic Press, 1992).

25. K. D. Singer, J. E. Sohn, and S. J. Lalama, *Applied Physics Letters*: vol. 49 (1986), p. 248.

26. Y. Shi, C. Zhang, H. Zhang, J. H. Bechtel, L. R. Dalton, B. H. Robinson, and W. H. Steier, Science: vol. 288 (2000), p. 119.

27. H. Ma, S. Liu, J. Luo, S. Suresh, L. Liu, S. H. Kang, M. Haller, T. Sassa, L. R Dalton, and A. K. Y. Jen, *Advanced Functional Materials*: vol. 12 (2002), p. 565.

28. H. E. Katz, G. Scheller, T. M. Putvinski, M. L. Schilling, W. L. Wilson, and C. E. D. Chidsey, *Science*: vol. 254 (1991), p. 1485.

29. D. Li, M. A. Ratner, T. J. Marks, C. Zhang, J. Yang, and G. K. Wong, *Journal of the American Chemical Society*: vol. 112 (1990), p. 7389

30. S. Yitzchaik, S. B. Roscoe, A. K. Kakkar, D. S. Allan, T. J. Marks, Z. Xu, T. Zhang, W. Lin, and G. K. Wong, *Journal of Physical and Chemical*: vol. 97 (1993), p. 6958.

31. P. Zhu, M. E. van der Boom, H. Kang, G. Evmenenko, P. Dutta, and T. J. Marks, *Chemistry of Materials*: vol. 14 (2002), p. 4982

32. Y. G. Zhhao, A. Wu, H. L. Lu, S. Chang, W. K. Lu, S. T. Ho, M. E. van der Boom, and T. J. Marks, *Applied Physics Letters*: vol. 79 (2001), p. 587.

33. Y. Lvov, S. Yamada, and T. Kunitake, *Thin Solid Films*: vol. 300 (1997), p. 107.

34. X. Wang, S. Balasubramanian, L. Li, X. Jiang, D. Sandman, M. F. Rubner, J. Kumar, and S. K. Tripathy, *Macromolecular Rapid Communications*: vol. 18 (1997), p. 451.

35. A. Laschewsky, B. Mayer, E. Wisheroff, X. Arys, A. Jonas, M. Kauranen, and A. Persoons, *Angewandte Chemie International Edition*: vol. 36 (1997), p. 2788.

36. J. R. Heflin, C. Figura, D. Marciu, Y. Liu, and R. O. Claus, *SPIE Proceedings*: vol. 10 (1997), p. 3147,

37. M. J. Roberts, G. A. Lindsay, W. N. Herman, and K. J. Wynne, *Journal of the American Chemical Society*: vol. 120 (1998), p. 11202.

38. J. R. Heflin, C. Figura, D. Marciu, Y. Liu, and R. O. Claus, *Applied Physics Letters*: vol. 74 (1999), p. 495.

39. C. Figura, P. J. Neyman, D. Marciu, C. Brands, M. A. Murray, S. Hair; R. M. Davis, M. B. Miller, and J. R. Heflin, *SPIE Proceedings*: vol. 3939 (2000), pp. 214-222.

40. K. Van Cott, M. Guzy, P. Neyman, C. Brands, J. R. Heflin, H. W. Gibson, and R. M. Davis, *Angewandte Chemie International Edition*: vol. 41 (2002), p. 3236.

الفصل العشرون

البلّورات الفوتونية

Photonic Crystals

يونان كسيا، كاووري كاماتا، و يو لو(*)

قسم الكيمياء، جامعة واشنطن، سياتل، WA 98195.

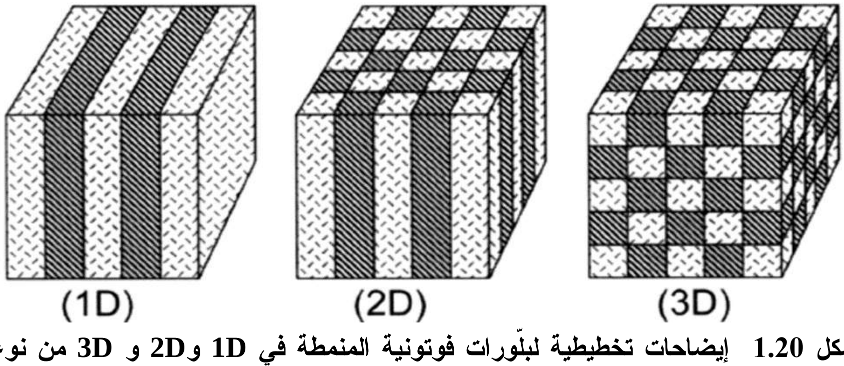
1.20 مقدمة Introduction

تشير البلورات الفوتونية (فجوة نطاق) إلى بنى دورية مكانياً مصنعة من مواد عازلة كهربائياً ذات مُعاملات انكسار مختلفة.[1] اقتُرح مفهوم هذا الصنف من المواد الجديدة نسبياً في البداية من يابلونوفيتش[2] وجون[3] في 1987 على نحو مستقل. السمة الأساسية لبلورة فوتونية هي وجود فجوة نطاق (Band gap) في بنيتها الفوتونية قادرة على التأثير في انتشار الموجات الكهرومغنطيسية بأسلوب يشبه ما يفعله النطاق المحظور الإلكتروني بالإلكترونات في نصف موصل. منذئذ، استعمل مفهوم النطاق المحظور الفوتوني بصفته أداة ملائمة وقوية لحصر الفوتونات، والتحكم بها، والتعاطي معها في الأبعاد الثلاثة للفضاء. وجرى عرض أو تصور تطبيقات متنوعة لهذا الصنف من المواد البنيوية.[4] فمثلاً يمكن لبلورة فوتونية، أن تستعمل مرشّحاً لإيقاف انتشار الفوتونات (أياً كان استقطابها أو اتجاه حركتها) ضمن مجال محدّد من الترددات. يمكن أيضاً استعمالها وسيلةً فعّالة لحصر موضع الفوتونات في منطقة معينة عند ترددات محدَّدة؛ أو لمنع الانبعاث التلقائي لكروموفور مثار؛ أو لتضمين سيرورة انبعاث محفَّزة؛ أو لاستعماله بصفته دليلاً موجياً لتوجيه تدفق الفوتونات على طول مسار معين بدون فقْد يُذكر للطاقة. جميع هذه الخواص مهمة تقانياً لأنه يمكن استعمالها في صناعة ديودات باعثة للضوء (LEDs) ذات خرج متماسك، لتوليد ديود ليزري نصف موصل بدون أي عتبة، ولتحسين

(*) Younan Xia, Kaori Kamata, and Yu Lu, Department of Chemistry, University of Washington, Seattle, WA 98195.

أداء العديد من أنواع أخرى من الأجهزة البصرية والبصرية–الكهربائية والإلكترونية الكمومية تحسيناً جوهرياً.[5–7]

توسعت الأبحاث على البلورات الفوتونية لتغطي الأبعاد الثلاثة (الشكل 1.20)، والمجال الطيفي من فوق البنفسجي إلى الترددات الراديوية. ولقد تمثلت القوة الأساسية الدافعة في هذا الشأن في السعي وراء فجوة نطاق تامة حول 1.55 μm ، وهو الطول الموجي المستعمل بصفته قياسياً في اتصالات الألياف البصرية.[8] وبصنع بلورات فوتونية مُناسبة للعمل قريباً من 1.55 μm تكلل هذا الهدف بالنجاح عن طريق التفاعل بين الدراسات الحسابية والتجريبية.[9] ربما يختلف هذا المجال عن غيره من مجالات علم المواد، إذْ أدّت الدراسات الحاسوبية الدور الأكثر أهمية في تعريف وتوجيه اتجاهات البحوث في هذا المجال. على سبيل المثال، لتحقيق نطاقات محظورة تامة جرى اكتشاف جميع البنى البلّورية (بما يشمل تناظرها والجزء الحجمي (Volume fraction) لنقاطها الشبكة (Lattice points)، والحد الأدنى للتباين في معامل الانكسار بين المناطق العازلة العالية والمنخفضة) عبر المحاكاة الحاسوبية، ثُم أُنجزت تجريبياً.[7,10] ويبقى التحدي الأساسي في هذا المجال ضمن إطار علم المواد: وهو يتمثّل باصطناع بنية بلورية مقترحة بأسلوب متحكَّم به، وتكلفة معقولة. وفي هذا الشأن، كان تطوير منهجية التصنيع المحرك الأساسي لجهود البحث في هذا المجال. مع الشكر للجهود المستمرة للعديد من المجموعات البحثية، يمكن الآن تصنيع مدى من بنى البلورات الفوتونية بيسر إما باستعمال مقاربات قمة–أسفل (الليثوغرافيا الميكروية) أو مقاربات قاع–أعلى (التجميع الذاتي). يعرض هذا الفصل نظرة شاملة حول اصطناع وتوصيف البلورات الفوتونية الثلاثية الأبعاد (3D)، إضافة إلى التطبيقات المثيرة لهذا الصف الجديد من المواد الوظيفية.



الشكل 1.20 إيضاحات تخطيطية لبلّورات فوتونية المنطمة في 1D و2D و 3D من نوعين مختلفين من المواد العازلة كهربائياً.

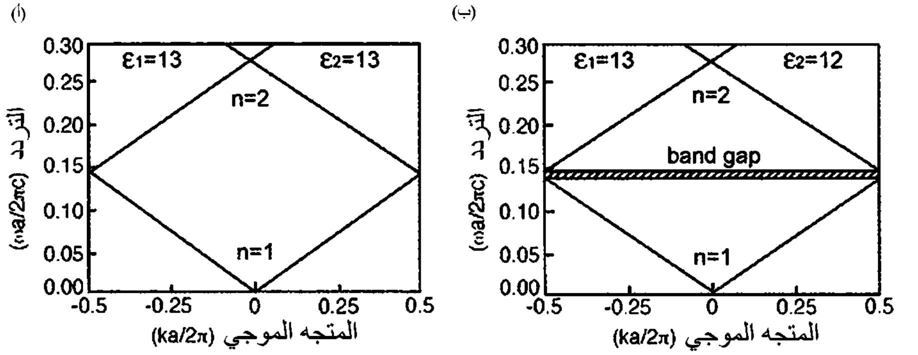
هذا الفصل منظّم في خمسة أقسام : يعطي الأول مقدمة موجزة عن بنى النطاقات الفوتونية والنطاقات المحظورة، باستعمال الأنظمة الأحادية الأبعاد (1D) لتوضيح المفهوم. يناقش القسم الثاني استعمال تقانات الليثوغرافيا الميكروية في توليد بلورات فوتونية ثلاثية الأبعاد (3D)، مع أمثلة تتضمن كلاً من التصنيع الميكروي طبقةً طبقة والتنميط الهولوغرافي. يوضّح القسم الثالث توضيحاً كاملاً إمكانيات التجميع الذاتي بصفته طريقة عامة لاصطناع شبكات مرتبة طويلة المدى ملائمة للاستعمال بصفتها بلورات فوتونية. سوف نركز على التجميع الذاتي للجسيمات الغروية (Colloidal) الأحادية التشتت (Monodispersion)، وسوف يوضَّح المفهوم باستعمال ثلاثة أمثلة نوعية: الأوبال (Opal) المصنوع من غرويات كروية، الأوبال العكسي (Inverse opal) المكوّن من كرات هوائية متصلة؛ ومن شبكات بلورية مكوّنة من غرويات لاكروية. يلقي القسم الرابع الضوء على عدد من التطبيقات الفريدة المرتبطة بالبلورات الفوتونية، مع التركيز على تلك الأنظمة التي تعرض خصائص قابلة للتوليف. يختم القسم الأخير ببعض التوقعات عن الاتجاهات التي يمكن أن تتجه نحوها الأبحاث المستقبليّة حول هذا الصف الجديد من المواد.

2.20 بنى النطاقات الفوتونيّة والنطاقات المحظورة

Photonic band structures and band GAPS

يمكن حساب بنية النطاق الفوتوني لشبكة بلّورية بيسر عن طريق حل معادلات ماكسويل حيث يُعبّر عن ثابت العزل الكهربائي بدالة دورية مكانياً.[1] يبيّن الشكل 2.20 بنى النطاق الفوتوني (عند ورود ناظمي على السطح) محسوبة في حالة نظام وحيد البعد (1D)، ويمكن تصنيعها بالتكديس المتناوب لأغشية رقيقة لمادتين مختلفتين طبقةً طبقة. ولأنّ معادلات ماكسويل تنعم بخاصية الاستقلال عن المقياس، تمكن إزاحة النطاقات والفجوات نظرياً إلى أي مجال من الترددات ببساطة عن طريق تغيير مقياس قياس السمة لبنية دورية. لذلك يُعبّر عادة عن التردد بدلالة دورية (Periodicity) (a) هذه البنية المتعددة الطبقات لتبيان هذه السمة البارزة. جرى الحصول على بنية النطاقات المبينة في الشكل 2.20.أ بضبط ثابتي العزل الكهربائي للطبقتين عند 13، وفي هذه الحالة، أُرجعت الشبكة الدورية إلى غشاء رقيق متجانس من GaAs. في حالة هذه العينة خصوصاً، لا توجد فجوة نطاق في بنية النطاقات الفوتونية، ويتعلق تردد الضوء ببساطة بالمتجه الموجي وفق معادلة التشتت $\omega(k) = ck/\varepsilon^{1/2}$. ولما كان من المفترض أن يكرر المتجه الموجي نفسه خارج منطقة بريوان (Brillouin Zone)، يجب أن تقفل خطوط التشتت عائدة

إلى المنطقة عندما تصل إلى حدودها. يبيِّن الشكل 2.20.ب بنية النطاقات محسوبة في حالة غشاء متعدد الطبقات حيث للطبقتين المتجاورتين ثابت عزل كهربائي قدره 13 (في حالة GaAs) و12 (في حالة AlGaAs)، على الترتيب. في هذه الحالة توجد فجوة تردد بين النطاقين الأدنى (n = 1) والأعلى (n = 2). داخل هذه الفجوة، لا يستطيع أي نمط (بقطع النظر عن قيمة k) أن ينتشر عبر الغشاء المتعدد الطبقات في الاتجاه العمودي على السطح. مع زيادة التباين في ثابت العازل الكهربائي من 12\13 إلى 1\13 (مثلاً، عندما تُصنع العينة من GaAs وهواء)، تتوسع هذه الفجوة توسعاً ملحوظاً. يُشار إلى مثل هذا الانقطاع في ساحة الترددات باسم النطاق الفوتوني المحظور في هذه الشبكة الدورية. يمكن أيضاً فهم ظهور النطاق الفوتوني المحظور بدلالة الأنماط التي توافق الموجات الموقوفة (Standing waves) ذات الطول الموجي $2a$، أو ضعفي ثابت الشبكة في البنية الوحيدة البعد. عندما تُشَع موجات كهرومغنطيسية تواتراتها في النطاق المحظور على هكذا بلورة فوتونية، ترتد عائدة كموجات منعكسة بكفاءة عالية تصل إلى 100%. من هذا المنطلق، يمكن للبلّورات الفوتونية الوحيدة البُعد أن تسلك سلوك مرايا عازلة كهربائياً تامة، وقد وجدت هذه البلورات استعمالاً واسع الانتشار في صناعة التجاويف البصرية للديودات الليزرية نصف الموصلة.[11]



الشكل 2.20 بنى النطاقات الفوتونية (ورود ناظمي) المحسوب في حالة بلورة فوتونية نموذجية 1D مصنوعة من طبقات متناوبة من مادتين عازلتين كهربائياً. دورية الشبكة هي a، وثابتا العزل الكهربائي هما (أ) $\varepsilon_1=13$ ، $\varepsilon_2 = 13$ ؛ و(ب) $\varepsilon_1 = 13$ و $\varepsilon_2 = 12$. تمثل المنطقة المخططة نطاقاً فوتونياً محظوراً. لن تكون أي موجة كهرومغنطيسية، يقع ترددها في هذا النطاق، قادرة على الانتشار عبر هذه البلّورة.

في حالة نظام وحيد البعد، يوجد في بنية النطاقات دوماً عدد لانهائي من الفجوات (بين المجموعات المتجاورة من النطاقات) وذلك طالما كان هناك تباين في قيمة العزل

الكهربائي. أما في حالة الأنظمة الثنائية أو الثلاثية الأبعاد فعلينا أن نميِّز بين النطاقات المحظورة التامة وغير التامة. يُعرّف النطاق المحظور التام (أو الممتلئ أوالحقيقي) بصفته نطاقاً ممتداً على طول كامل منطقة بريلوين (Brillouin) في بنية النطاقات الفوتونية. في حين يُشار في أغلب الأحيان إلى فجوة نطاق غير التامة بأنه شبه محظور (أو ما يسمى نطاق صد (Stop band)) لأنه يظهر فقط في طيف الانتقال على طول اتجاه انتشار معين. يمكن أيضاً النظر إلى فجوة نطاق تامة ثلاثية الأبعاد بصفتها اجتماع مجموعة من نطاقات الصد التي تتداخل تردداتها عندما يتغيَّر اتجاه الانتشار عبر جميع الأبعاد الثلاثة للفضاء. في هذه الحالة، يتعلق تطور فجوة نطاق حقيقية بالبنية البلورية، بالإضافة إلى تباين ثابت العزل الكهربائي (أي، شدة البئر الكموني). يمكن ألاّ يؤدي وجود تضمين دوري في معامل الانكسار إلى تكوّن فجوات فوتونية كاملة في بنية النطاقات.

مبدئياً، يمكن أيضاً الحصول على بنية النطاق الفوتوني لبلورة 3D بحل معادلات ماكسويل، حيث ثابت العزل الكهربائي دالةٌ دورية ثلاثية الأبعاد. في عمله الرائد عن البلّورات الفوتونية،[2] استعمل يابلونوفيتش نموذجاً سلمياً (scalar) ليبرهن أن بنية شبكة مكعبة مركزية الوجه مثل هذه يجب أن تكون مؤاتية لتكوين فجوة نطاق تامة لأن منطقة بريوان لشبكتها العكسية (Reciprocal latttice) تمتلك أقل انحراف عن الشكل الكروي. في الدراسات اللاحقة لمجموعات بحث أخرى، أُثبتَ أن النموذج السلمي لم يعد ملائماً لوصف بنى نطاقات فوتونية في نظام ثلاثي الأبعاد، وأنه يجب إدخال نماذج صارمة تأخذ بعين الاعتبار الطبيعة المتجهية للمركبتين الكهربائية والمغنطيسية للموجات الكهرومغنطيسية.[12] من بين نماذج متعددة، أصبحت طريقة نشر الموجة المستوية (Plane Wave Expansion Method – PWEM) أكثر الأدوات شيوعاً في الاستعمال في حالة الأنظمة الثلاثية الأبعاد التي لا تمتلك ثوابت عزلها الكهربائية على أجزاء تخيلية صرفة (نتيجة الامتصاص الجوهري).[13] في حالة الأنظمة ذات الامتصاصات المهمة (مثل المعادن)، يجب استعمال طريقة بديلة يمكن اعتبارها المثيل الفوتوني لمقاربة كورّينغا – كوهْن – روستوكر (KKR) المطورة لمعالجة الأنظمة الإلكترونية.[14] في حالة الشبكات السداسية والمكعبة البسيطة، جرى تلخيص وصف مفصل للنتائج الحوسبية من قبل هاوس وزملائه،[15] وجون وزملائه،[16] ويمكن تحميل الرماز (code) الحاسوبي لها من مواقع الشبكة العنكبوتية لعدة مجموعات أبحاث. من المقبول عموماً أنّه في حالة شبكة مكعبة مركزية الوجه مكونة من لبنات بناء كروية، يوجد فقط نطاق شبه محظور في بنية النطاقات الفوتونية، وذلك مهما

كان تباين العزل الكهربائي عالياً. إنّ ما يمنع وجود فجوة نطاق تامة في هذا النظام المكعب البسيط هو الانحلال المحفّز بالتناظر عند النقطة W. عندما يختزل تناظر هكذا شبكة إلى بنية الماس، يتطور فجوة نطاق تامة بين النطاقين الثاني والثالث في بنية النطاقات الفوتونية، مع نسبة فجوة قصوى إلى وسط – فجوة قريبة من 15.7% حُصِل عليها عند جزء حجمي قدره 37% ~ وتباين عزل كهربائي حوالى 13 (أوحوالى 3.6، بدلالة معامل الانكسار).[17,18]

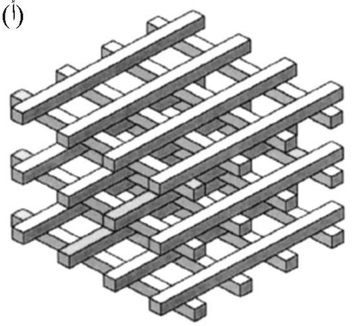
3.20 البلّورات الفوتونية بالتصنيع الميكروي

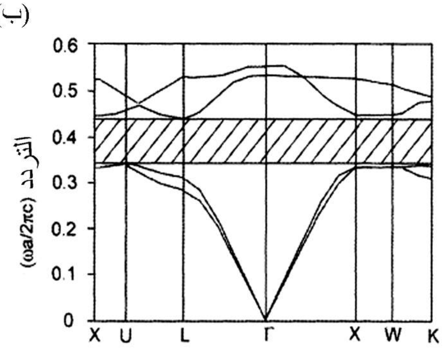
Photonic crystals by microfabrication

إن صناعة البلّورات الفوتونية الأحادية البعد أو الثنائية الأبعاد هي أمرٌ سهل نسبياً ومباشر: فمثلاً، يمكن توليد الأنظمة الأحادية البعد عبر ترسيب مُبرمج من طبقات متناوبة لمواد عازلة مختلفة؛[11] في حين يمكن إنتاج الأنظمة الثنائية الأبعاد روتينياً بواسطة التنميش الانتقائي للركائز الأساسية عبر أقنعة.[19] نتيجة لذلك وجدت البلورات الفوتونية الأحادية البعد أو الثنائية الأبعاد استعمالاً واسع الانتشار بصفتها مكوّنات نشطة في تصنيع تنوع غني من الأجهزة التجارية التي تشمل مرشحات مثلمة بصرية (Optical notch filters)،[20] ومرايا عازلة وتجاويف تجاوب بصرية،[21] وشبكات براغ على الألياف البصرية (Bragg gratings).[22] ما يزال هناك، في مرحلة التطوير الحالية، تحدٍّ كبيرٍ في تطبيق تقانات التنميط التقليدية لتوليد شبكات دورية ثلاثية الأبعاد سابقة التصميم تفي بجميع المعايير المطلوبة لتكوين نطاقات فوتونية محظورة تامة. لما كان موقع فجوة النطاق المحظور ينتج من تقليص دوريّة الشبكة الثلاثية الأبعاد بنسبة النصف إلى الثلث، فإنه يتوقع أن تصبح مهمة التصنيع أكثر تحدياً عندما تتحرك مواقع منتصفات الفجوات نحو المناطق المرئية أو فوق البنفسجية. في هذه الحالات، يحتاج المرء لتنميط المواد العازلة في بنى ميكروية تتراوح قياساتها بين 100 nm و300 nm في الأبعاد الثلاثة، ولإنجاز تسجيل بين البنى في طبقات مختلفة بدقة أفضل من عشرات النانومترات. ومع ذلك، جرى حديثاً إنتاج نماذج أولية لعدد من الشبكات الثلاثية الأبعاد البسيطة نسبياً التي يمكن إرجاعها إلى التصنيع طبقةً طبقة، أو إلى التنميط الهولوغرافي من قِبل عدة مجموعات أبحاث، وأظهر بعضها توقيع نطاقات محظورة تامة نزولاً إلى منطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة. يوفِّر القسمان التاليان تغطية موجزة جداً لطرائق التصنيع المكرسة هذه.

1.3.20 التصنيع طبقةً طبقة Layer-by-layer fabrication

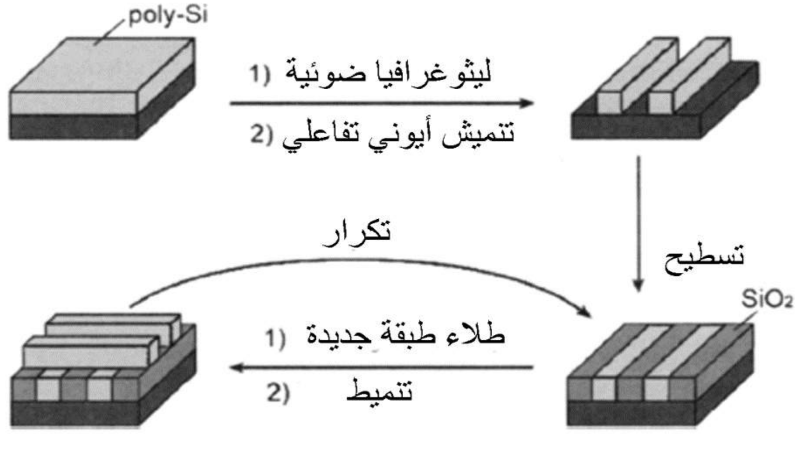
في عام 1994،[23] اقترح هوْ Ho وزملاؤه شبكة مكعبة بسيطة (الشكل 3.20.أ) يمكن صنعها بتكديس قضبان عازلة (ذات مقاطع عرضية مستطيلة أو دائرية أو بيضاوية) فيما يسمى بنية كومة حطب بطريقة الطبقة تلو طبقة. وتبعاً لنسبة الملء (Filling ratio)، يمكن لهكذا شبكة أن تمتلك نطاقاً محظوراً تاماً (بين النطاقين الثاني والثالث، انظر الشكل 3.20.ب) عند تباين منخفض في معامل الانكسار حوالى 1.9. وفي دراسة ذات صلة، جرى حساب بنى النطاقات الفوتونية لشبكات كومة حطب لها عددٌ من التناظرات المختلفة، وجرى العثور على تواقيع نطاقات محظورة تامة في عدد من الأنظمة.[24] لقد حفّزت هذه النتائج الواعدة عدداً من مجموعات البحث لصنع البنى المقترحة، في جهد لسبر بنى نطاقاتها الفوتونية تجريبياً. لهذه الغاية، صُنعتْ بنجاح بلورات فوتونية ثلاثية الأبعاد ذات نطاقات محظورة تامة في مجال الموجات الملّيمترية بتكديس رقاقات سليكونية (أو صفائح معدنية) جرى تنميطها بصفيفات متوازية من قضبان مُشغلة ميكروياً.[25] جرى قياس تخميد وسطي حوالى 50 dB في فجوة نطاق، يمكن توليف موقعها بسهولة مجال طيفي يتراوح بين 30 GHz و3 THz. جرى لاحقاً توسيع هذه المقاربة لتشتمل بنى ذات سمات قياساتها أصغر بكثير،[26] وصُنعت بلّورات فوتونية ذات نطاقات محظورة تامة عند أطوال موجات الاتصالات البصرية حيث تمثلت مواد لبنات البناء بـــ GaAs وInP الأحادية البلورة.[27] وأنجز بنجاح تخميد فجوة نطاق < 40 dB (يوافق انعكاساً قدره 99.99%) بشبكة بلورية ذات ثماني طبقات.





الشكل 3.20 (أ) تمثيل شبكة كومة حطب ثلاثية الأبعاد، و(ب) بنية نطاقاتها الفوتونية محسوبة باستعمال طريقة PWEM. الجزء المملوء للقضبان العازلة هو 26.6%، والتباين في معامل الانكسار مضبوط على 1.0/3.6. (من المرجع 23 بإذن من Elsevier B.V.)

في مقاربة ذات صلة، صُنعت بنى كومة حطب مكعبة من سليكون متعدد البلورات (poly-Si) باستعمال تقانة الليثوغرافيا الميكروية التقليدية.[28] يبين الشكل 4.20 مخططاً إيضاحياً للإجرائية التي بدأت بتنميط غشاء رقيق من الـــ poly–Si (المرسب فوق شُراحة Si) بواسطة ليثوغرافيا معيارية وتنميش أيوني فعال. بعد ملء المناطق المجوَّفة (بين خطوط poly–Si) بالسليكا (SiO_2) وتسطيح (Planarizing) السطح (بواسطة تلميع كيميائي ميكانيكي، أو CMP)، جرى ترسيب طبقة ثانية من poly–Si ثُم نُمِّطت (باتجاه المحور الطويل لخطوط Si الموجهة عمودية على تلك في الطبقة الأولى). ثُمّ يجري تكرار هذه الخطوة : ملء فتسطيح فترسيب فتنميط بهدف بناء بنية ثلاثية طبقةً طبقة. في النهاية، جرى الحصول على شبكة كومة حطب مصنوعة من poly-Si بإزالة انتقائية لمناطق السليكا عبر التنميش الرطب بواسطة HF. صُنعتْ بلورات بسماكة تصل إلى 6 طبقات. ولوحظ تخميد قوي للضوء (بين 10 و 14.5 µm) شدته حوالى 12 dB لكل وحدة خلية. وجرى إظهار تموضع للضوء في حيّز أصغر من مكعب الطول الموجي عن طريق ادخال عيب شاغر في هكذا بلورة فوتونية.[29] وفي عرض أكثر حداثة جرى توسيع طريقة التصنيع هذه لتوليد بلورات فوتونية ثلاثية الأبعاد من معادن مثل التنغستين.[30] وجرى قياس تخميد قوي جداً (30 dB لكل وحدة خلية عند 12 µm) في نطاق فوتوني محظور امتدّ من 8 إلى 20 µm. من المتوقع أن تجد هكذا بلّورات فوتونية معدنية استعمالاً في تطبيقات مختلفة ذات صلة بإشعاع الجسم الأسود (مثل الفوتوفولطائية الحرارية).



الشكل 4.20 مخطط توضيحي يبيِّن التصنيع الميكروي لشبكة كومة حطب من السليكون المتعدد البلورات بأسلوب الطبقة تلو الطبقة.

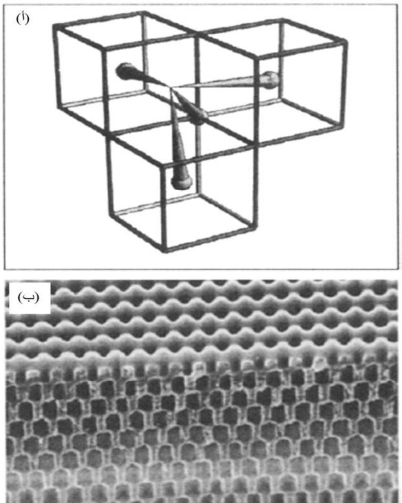
2.3.20 طرائق تصنيع ميكروي أخرى

Other microfabrication methods

ومع أنّ طريقة التصنيع طبقةً طبقة التي نوقشتْ في المقطع السابق توفر طريقة فعلية لإنشاء بنى كومة الحطب ذات نطاقات محظورة تامة في منطقة الأشعة تحت الحمراء، إلاّ أنّه يبقى تحدياً كبيراً تمديدها إلى المنطقة المرئية حيث يجب التحكم بالبعد الحرج للبنات البناء ضمن المقياس 300-100 nm. إضافة إلى ذلك، يبدو أنّ تطبيق هذه الطريقة المستهلكة للوقت غير عملي في اصطناع بلورات فوتونية ثلاثية الأبعاد تحوي أكثر من 10 طبقات، أو في الانتاج العالي الحجم. لهذه الأسباب، كان هناك سعي ثابت في البحث عن بنى وتقانيات بديلة لحل هذه المشاكل. في 1991،[31] اقترح يابلنوفيتش شبكة مكعبة مركزية الوجه (FCC) جديدة (مصنوعة من لبنات بناء غير كروية) يمكنها أن ترفع الانحلال عند النقطة W في منطقة بريوان (Brillouin) لتوليد فجوة نطاق تامة. وعلى نحو أكثر أهمية، يمكن لهكذا شبكة دورية (التي صار من الشائع أن يُشار إليها الآن "يابلونوفيت") أن تولّد بيسر على سطح ركيزة الصلبة بواسطة التنميش بحزمة أيونية مُساعَد كيميائياً Chemically-Assisted Ion Beam Etching (CAIBE) عبر قناع يحتوي على صفيفة سداسية من الثقوب.[32] لقد صُنعت بلورات فوتونية يصل عمقها إلى أربعة أدوار شبكة، ولوحظت في أطياف الانتقال فجوة محظورة (Forbidden gap) في المجال تحت الأحمر القريب (1.1 إلى 1.5 µm). ولقد وجد أنّ تخميد وسط الفجوة عالي الحساسية للعيوب البنيوية (عدم التطابق) التي يمكن أن تصيب الشبكة أثناء خطوات التصنيع.[33] بالإضافة إلى حزم الأيونات، أظهرت ليثوغرافيا الأشعة السينية أنها تولد أيضاً شبكة يابلونوفيت في غشاء من بوليمير بولي ميثيل ميتاكريلات Poly(methyl methacrylate).[34] في هذه الحالة، جرى تعريض الغشاء لحزمة أشعة سينية ثلاث مرات على التوالي عبر شبكة مثلثية من الثقوب. جرى الحصول لغاية ستة أدوار بلّورية في غشاء بوليمري بسماكة 6.2 µm . وعند مراقبة ثابت الشبكة عند 1.3 µm، لوحظ نطاق صد حوال 2.4 µm في أطياف الانعكاسية /النقل (Reflectance/Transmission spectra) المقاسة عند ورود ناظمي.

في مجموعة أخرى من التجارب، تبيّن أيضاً أنه يمكن توليد شبكة يابلونوفيت في غشاء حساس للضوء باستعمال التنميط الهولوغرافي. عندما تتداخل حزمتا ليزر متماسكتان على نحو متبادل (Mutually coherent)، يمكن تسجيل النمط الناتج في شدة المجال بأسلوب مطابق للأصل في غشاء رقيق من مادة متبلمرة ضوئياً (Photoresist).[35]

بعد التظهير، تتكوّن صفيفة من خطوط متوازية في غشاء المادة الواقية، مع تباعد بين الخطوط $\frac{\lambda}{2n}\sin(\frac{\theta}{2})$ حيث λ هو الطول الموجي لليزر، وn هو معامل الانكسار للمادة الممانعة الضوئية، وθ هي زاوية تقاطع الحزمتين. استعملت هذه التقنية استعمالاً واسعاً في الصناعة لتصنيع شبكات حيود هولوغرافية وطلاءات مضادة للانعكاس. بتعريض غشاء المادة الممانعة الضوئية نفسه لنمط التداخل نفسه مرتين (متعامدتين)، تتولد صفيفة ثنائية الأبعاد من المعالم (Posts). يمكن تكوين أنماط أكثر تعقيداً بمقاطعة أكثر من حزمتين ليزريتين أو بتعريض العينة عدة مرات متتابعة. فمثلاً، عند تركيز أربع حزم على النقطة نفسها (الشكل 5.20.أ) تتولد بنية ثلاثية الأبعاد (الشكل 5.20.ب) تشبه شبكة يابلونوفيت بعد إزالة المناطق المعرضة إزالة إنتقائية بواسطة تنميش رطب.[37,36] الميزة الأساسية لهذه الطريقة هي أنها عملية سريعة نسبياً، ويمكن إنجاز خطوات التعريض والتنميش في بضع دقائق. من هذا المنظار، نرى أنّ هذه الطريقة ملائمة جيداً للإنتاج العالي الإنتاجية. تكمن السيئة الأساسية المتعلقة بهذه التقانة، في وجوب كون المواد التي يمكن تنميطها مباشرة بوليمرات حساسة للضوء، ولها في الغالب معاملات انكسار صغيرة، من الضروري ردمها بأنصاف موصلات لاعضوية من أجل إنشاء بلورات فوتونية ذات نطاقات محظورة تامة.



الشكل 5.20 (أ) مخطط توضيحي لتجربة تنميط هولوغرافي تتطلب استعمال أربع حزم ليزرية متماسكة. (من المرجع 36 بإذن من .Nature Publishing Group). (ب) صورة مجهرية مسح إلكتروني لشبكة دورية ثلاثية الأبعاد مولّدة في مادة متبلمرة ضوئياً عبر بلمرة محفّزة ضوئياً (من المرجع 37 بإذن من الجمعية الأمريكية الكيميائية).

هناك أيضاً عدد آخر من البنى وتقانات التصنيع البديلة التي استكشفت لتوليد بلورات فوتونية. فمثلاً اقترح جون وزملاؤه نوعاً جديداً من البنى ذات سلاسل حلزونية بصفتها لَبِنات بناء يُتوقع أن تُبدي نطاقاً محظوراً تاماً بين النطاقين الثاني والثالث.[38] يمكن اصطناع هكذا شبكة كيرالية (Chiral) باستعمال تقنية الترسيب الزاوي الومّاض (*Glancing angle deposition (GLAD) technique*).[39] في مجموعة حديثة من العروض، جرى تبيان ليثوغرافيا الفوتونين من عدة مجموعات بحثية لتوليد شبكات ثلاثية الأبعاد ذات بنى اعتباطية.[40] ومع أن هذه الطريقة تفتقر للسرعة في الإنتاج العالي الحجم، إلا أنها توفِّر طريقة مفيدة في كتابة بنى لدلالة الموجات (أو أنواع أخرى من البنى ذات العيوب) داخل شبكة بلورية فوتونية ثلاثية الأبعاد.[41]

4.20 بلورات فوتونية بواسطة التجميع الذاتي

Photonic crystals by self-assembly

إنّ التحديات الكبيرة والعوائق التي تعيق تمديد الليثوغرافيا التقليدية من التنميط الثنائي الأبعاد إلى التنميط الثلاثي الأبعاد جعلت من الممكن النظر في مقاربات بديلة لاصطناع شبكات مرتبة طويلة المدى لتستعمل بصفتها بلورات فوتونية. إلى جانب التقنية الهولوغرافية وتقنية الفوتونين اللتين نوقشتا في القسم 3.20، يمثل التجميع الذاتي طريقاً بديلاً آخر جرى استكشافه استكشافاً مكثفاً لتوليد شبكات دورية ثلاثية الأبعاد ذات بنى جيدة التعريف. المكونات المفتاحية للتجميع الذاتي (انظر الفصل الثاني) هي لبنات البناء، – أي، إنها جزيئات أو أجسام سابقة التصميم ذات عدة قياسات– وهي تنتظم تلقائياً في بنية مستقرة نسبياً (غالباً، مرتبة طويلة المدى) عبر تفاعلات لا تكافؤية.[42] تتحدَّد عادة البنية النهائية بواسطة مميزات لبنات البناء لأن المعلومات التي تعرّف عملية التجميع الذاتي هي أصلاً سابقة الترميز في لبنات البناء على شكل وظائف طوبولوجية، أو وظائف في الشكل أو السطح. ولما كانت البنية النهائية هي غالباً في حالة توازن تيرموديناميكي (أو قريبة من ذلك)، كان لهذه السيرورة ميل نحو رفض العيوب، وتؤدي، من ثَمّ، إلى تكوين بنى مرتبة ترتيباً أكبر مما يمكن تحقيقه في غير أنظمة التجميع الذاتي. ومن ناحية أكثر أهمية، تجعل الطبيعة المتوازية المتأصلة في التجميع الذاتي من هذه التقنية مرشحاً

واعداً للانتاج الواسع النطاق حيث تمثل التكلفة المنخفضة والانتاجية العالية متطلبين أساسيين.

التجميع الذاتي أمرٌ بديهي خصوصاً في عالم الأحياء.[43] وتأتي معظم الإلهامات للدراسات عن هذا الموضوع مباشرة من الإعجاب بالبنى الحيوية التي تتضمن، مثلاً، أغشية الخلايا الليبيدية الثنائية الطبقة، البنى الحلزونية للدنا DNA، والبنى الثلاثية أوالرباعية للبروتينات. ولقد جرى منذ عدة عقود خلت، توسيع مفهوم التجميع الذاتي ليشمل عدة أنظمة لا حيوية، في جهد لتوليد بنى عالية الترتيب ذات سمات تتراوح قياساتها من المقاييس الجزيئية إلى الميزوسكوبية (Mesoscopic) والماكروية.[44] تتضمن طرائق التجميع الذاتي التي أثبت استعمالها في اصطناع البلورات الفوتونية ما يلي: **(أ)** فصل الطور في حالة بوليمرات كتلية مشاركة (Block-co-polymer)،[45] **(ب)** تبلور جسيمات غروية (كروية وغير كروية الشكل) أحادية التشتت في القياس؛[46] و**(ج)** اصطناع موجه بالقالب (Template-directed) مقابل الشبكات المحكمة التغليف من الجسيمات الغروية.[47] نركز هنا فقط على المقاربتين الأخيرتين، حيث نتحدث عن الأوبالات والأوبالات العكسية بصفتها أمثلة لتبيان المفهوم وإمكانات هذه المقاربة.

1.4.20 الأوبالات: شبكات بلّورية من غرويات كروية

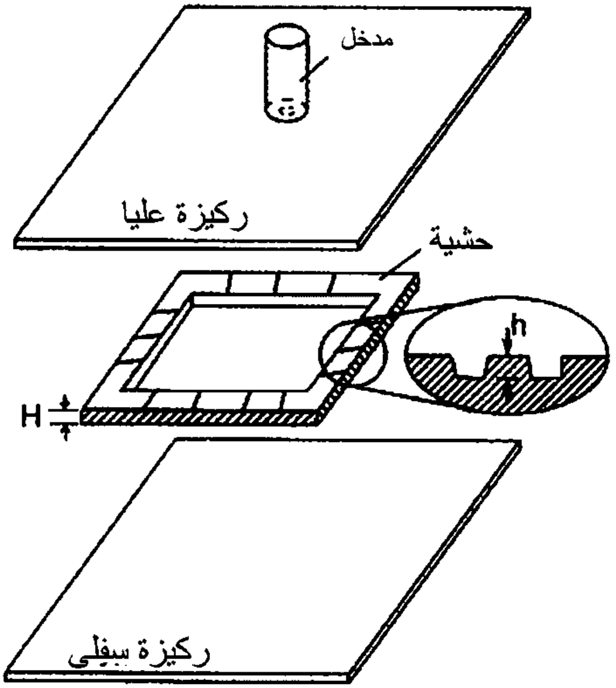
Opals: crystalline lattices of spherical colloids

تُشير الغرويات عادة إلى جسيمات صغيرة ذات بعد مميز واحد على الأقل في المجال من بضعة نانومترات إلى مكرون واحد.[48] بفضل جهود مستمرة دامت العديد من السنوات، أصبح الآن بالإمكان اصطناع وفرة من الغرويات بصفتها عينات أحادية التشتت يكون فيها حجم الجسيمات وشكلها، والشحنات المثبتة كيميائياً على سطحها، جميعها متشابه ضمن 1-2%.[49–51] وبوجه خاص، اعتُمدت منذ زمن بعيد، الجسيمات الكروية بصفتها صفاً من الغرويات الأحادية التشتت. وعلى مدى عدة عقود خلت، طوِّر عدة إجرائيات كيميائية لتوليد غرويات كروية من مواد مختلفة تشمل بوليمرات عضوية ومواد سيراميكية لا عضوية. إحدى السمات الأكثر جاذبية المترافقة مع الغرويات الكروية هي أنه يمكن تنظيمها بيسر في شبكات بلورية ذات ترتيب طويل المدى (أو ما يسمى أوبالات

(Opals)).[52] سمح توافر هكذا شبكات بلّورية بملاحظة وظيفة مهمة ليست ناتجة فقط من المادة المكوِّنة للغرويات الكروية، ولكن أيضاً من الترتيب الطويل المدى الجوهري للشبكات. في الحقيقة، يبدو أن التجميع الذاتي لغرويات كروية في أوبالات يمثل الطريقة الأكثر ملاءمة لتصنيع البلورات الفوتونية.[46–53]

لقد جرى عرض العديد من الطرائق المختلفة لبلورة الغرويات الكروية الأحادية التشتت في شبكات أوبالية.[52–56] العديد منها، بوجه خاص، مثمر في إنتاج أوبالات ذات أحجام كبيرة نسبياً وبنى جيدة التعريف. فمثلاً، يمثل الترسيب (Sedimentation) بتأثير الجاذبية طريقة بسيطة وملائمة لبلورة غرويات كروية بأقطار تزيد عن 500 nm.[57] استُغلَّت تفاعلات التنافر الكهربائي الساكن بين الغرويات الكروية العالية الشحنة استغلالاً واسعاً لتنظيم هذه الغرويات في بلّورات مكعبة مركزية أو مكعبة مركزية الوجه بسماكات تصل إلى المئات من الطبقات.[58] من جهة أخرى، استُعملت القوى الشعرية الجاذبة (مثل تلك الناتجة من تبخر المذيب)، في أسلوب التنمية طبقةً طبقة لتوليد أوبالات ذات سماكات مضبوطة جيداً.[59] تشتمل الإجرائية التي نستعملها استعمالاً شائعاً على استعمال خلية مائعة ميكروية (Microfluidic) (الشكل 6.20) التي صمِّمت خصيصاً لدمج الحصر الفيزيائي، وتدفق القص لبلْوَرة غرويات كروية في شبكة أوبالية ثلاثية الأبعاد بسماكات تصل إلى عدة مئات من الطبقات.[60–65]

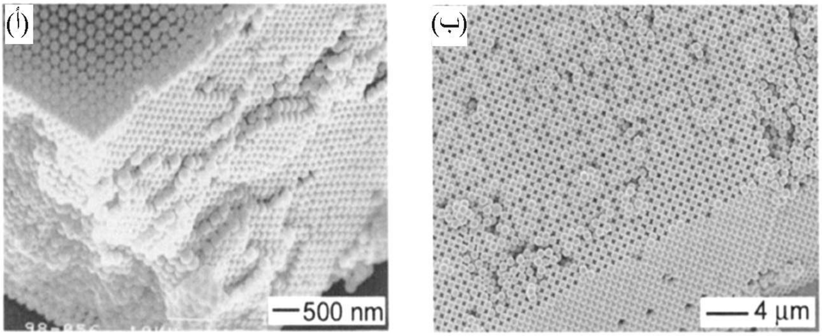
في إجرائية نموذجية، صنِّعت الخلية الإلميكرومائعية بحصر إطار مربع الشكل (منمط في غشاء رقيق لمادة متبلمرة ضوئياً أو مقتطع من غشاء ميلار تجاري) بين ركيزتين زجاجيتين. يمكن بسهولة صنع أقنية صغيرة بين الحشيّة (Gasket) والركيزتين الزجاجيتين باستعمال عدد من الطرائق الليثوغرافية الميكروية: مثلاً، باستعمال ليثوغرافيا ضوئية ذات خطوتين؛ أو بكشط جهتي غشاء الميلار بقطعة ورق طري لتوليد أقنية عبر الحك؛ أو بطلاء سطحي غشاء الميلار بغرويات أصغر من تلك التي يجب بلورتها في الخلية.[65] يمكن حقن التشتيت المائي (Aqueous dispersion) للغرويات الكروية في الخلية بواسطة أنبوب زجاجي ملصق بالثقب الصغير (قطره حوالى 3 mm) المنحوت في الركيزة الزجاجية العليا. يمكن تركيز الغرويات التي أقطارها أكبر من عمق الأقنية في سطوح الحشية أسفل الخلية الالميكرومائعية وبلورتها في شبكة أوبالية ثلاثية الأبعاد.



الشكل 6.20 مخطط توضيحي لخلية ميكرومائعية مستعملة في صنع شبكات أوبالية من غرويات كروية أحادية التشتت (حبيبات بوليستيرين أو كريات سليكا).

باستعمال هذه الإجرائية، جُمِّعت الغرويات الكروية أحادية التشتت (معلقات لاتكس بوليمرية وحبيبات سليكا) تجميعاً روتينياً في شبكات أوبالية في مساحات من عدة سنتيمترات مربعة وُصِّفت ببنية متجانسة، وسماكة جيدة الضبط، وترتيب طويل المدى. دلّت كلٌ من دراسة مجهرية الماسح الإلكتروني ودراسة الحيود البصري على أن الشبكات الأوبالية المصنّعة باستعمال هذه المقاربة أبدت بنية مكعبة متراصة، مع أسطح بِلّورية (111) موجهة موازية لأسطح الركيزتين الداعمتين. يبيِّن الشكل 7.20.أ صورة مجهرية مسح إلكتروني (SEM) لعينة أوبالية نموذجية بلورِت من حبيبات بوليستيرين قطرها 220 nm. أكدت المقاطع العرضية لهذه الشبكة الأوبالية أيضاً على أنّ لها تكديساً من نمط "ABC" على طول الاتجاه العمودي على سطح الركيزة. ومؤخراً، أثبتنا إلى جانب مجموعات بحث أخرى إمكان تصنيع شبكات أوبالية، ذات مستويات بلورية (100) موجهة موازية لسطح الركيزتين عن طريق القولبة وفق بنى ذات تضاريس مختلفة.[66–69] يبيّن الشكل 7.20.ب صورة SEM لهكذا مثال صُنِّع بقولبة حبيبات بوليستيرين في صفيفة

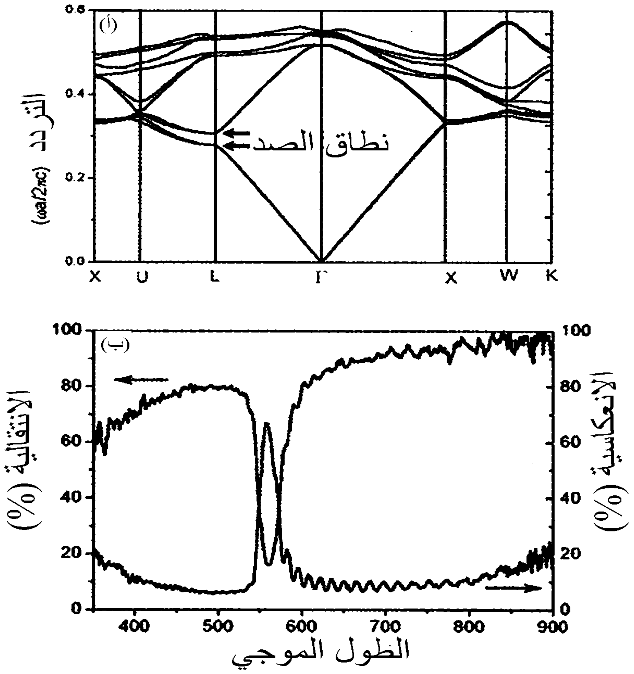
ثنائية الأبعاد من حفر هرمية (Pyramidal pits) منمشة بأسلوب لا متناحٍ في سطح شُراحة Si (100). لقد كان مفتاح نجاح هذه المقاربة الضبط الدقيق للأبعاد الجانبية للحفر الهرمية المربعة وللتباعدات بينها لتُطابق قطر الغرويات الكروية.



الشكل 7.20 صور مجهرية مسح إلكتروني لمثالين نموذجيين لشبكتي أوبال ثلاثي الأبعاد جرت بلورتهما من حبيبات بوليستيرين، لهما مستويين بلّوريين (111) و (100) موازيين لسطحَي الركيزتين الداعمتين، على التوالي. (من المرجع 63 بإذن من WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.، ومن المرجع 66، بإذن الجمعية الكيميائية الأمريكية).

لقد درست بنى النطاقات الفوتونية للأوبالات (نظرياً ومخبرياً) دراسة مكثفة. من المقبول عموماً أن التقريب التقليدي السلمي الموجي ليس ملائماً لإعطاء الوصف الكامل للعديد من السمات المهمة لشبكة بلورية ثلاثية الأبعاد. في هذه الحالة، يجب استعمال طريقة نشر الموجة المستوية (Plane Wave Expansion Method-PWEM)، وذلك مع عدم صلاحيتها في الأنظمة الثلاثية الأبعاد التي تحتوي ثوابت عزلها الكهربائي على أجزاء تخيلية كبيرة (نتيجة الامتصاص). يبيِّن الشكل 8.20.أ بنية النطاقات الفوتونية محسوبة (باستعمال طريقة PWEM) في حالة شبكة مكعبة متمركزة الوجه لغرويات كروية، وهو يبيّن أن هذا النظام البسيط لا يمتلك فجوة نطاق تاماً. هناك فقط عدد من شبه فجوات نطاق (أو نطاقات صد)، يشار إليها بسهمين على الرسم البياني.[70] في هذه الحالة، ما يمنع وجود فجوة نطاق تامة هو الانحلال عند نقطة W أو نقطة U، التي بدورها مستحثة بالتناظر الكروي لنقاط الشبكة. إنه لمن المستحيل حذف هذه النقاط بزيادة تباين معامل الانكسار، أو بتغيير جزء ملء الكريات من 74% (التوضيب المتراص) إلى أي قيم أخرى. من هذا المنطلق، لا يُعد التماثل الكروي جيداً لأجل توليد نطاقات محظورة تامة في بنى النطاقات الفوتونية، وذلك مع أن الغرويات الكروية تمثل أبسط لبنات البناء للاصطناع بصفتها عينات أحادية التشتت، أو للبلورة في شبكات أوبالية ثلاثية الأبعاد.

يمكن بسهولة قياس نطاق الصد في حالة شبكة مكعبة تمركزية الوجه مصنوعة من غرويات كروية انطلاقاً من طيف انتقالها أو انعكاسيتها.



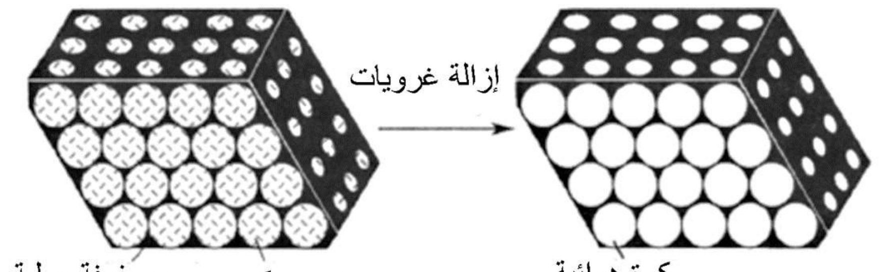
الشكل 8.20 (أ) بنية النطاقات الفوتونية محسوبة لشبكة أوبالية ثلاثية الأبعاد مكوّنة من غرويات كروية معامل انكسارها 3.0. يُبدي هذا النظام فقط نطاق صد بين النطاقين الثاني والثالث. (من المرجع 70 بإذن من WILEY-VCH Venlog GmbH & Co.). (ب) طيفا الانتقال والانعكاسية المسجلان من شبكة أوبالية مصنوعة من حبيبات بوليستيرين. سبب السمات الناعمة على الطيفين هو تداخل الضوء المرتد راجعاً من السطحين الأمامي والخلفي للعينة.

يبيّن الشكل 8.20.ب طيفين أُخذا من بلورة غروية ثلاثية الأبعاد مجمّعة من حبيبات بوليستيرين. تتطابق تطابقاً جيداً الذرى الملاحَظة في طيفي الانتقال والانعكاسية سواء في الموقع أو في الشدة، مما يدل على النوعية العالية (انخفاض كثافة العيوب) لهذه العينة. يمكن حساب موقع الذروة (أو نطاق الصد) من ثوابت الشبكة ومتوسط معامل الانكسار باستعمال معادلة الحيود لبراغ Bragg.[64] ومع أن شبكات الأوبال الثلاثية الأبعاد من الغرويات الكروية لا تملك فجوات نطاق تامة، ولكنها تقدم نموذجَ نظامٍ بسيطاً وسهلَ التحضير، يُتيح إجراء سبر مخبري لمخططات النطاقات الفوتونية لبعض أنواع الشبكات الثلاثية الأبعاد.

2.4.20 الأوبالات العكسية : شبكات بلورية من كريّات هوائية متصلة
Inverse opals: crystalline lattices of interconnected air balls

اقترحت الدراسات الحوسبية أن المواد المسامية مكوّنة من شبكة أوبالية من كريات هوائية متصلة فيما بينها (مغموسة في مصفوفة متصلة فيما بينها ذات معامل انكسار أكبر) يمكن أن تؤدي إلى تكوّن فجوة تامة في بنية النطاقات الفوتونية.[71] وبهدف أَمْثَلَة المفعول الفوتوني، يجب ضبط الجزء الحجمي للمصفوفة الصلبة ضمن المجال من 20% إلى 30%. كما هو موضَّح في القسم 3.20، كان من الممكن بناء هكذا بنى مسامية طبقةً طبقة عبر تقنيات الليثوغرافيا الميكروية التقليدية، مع أنّ تحقيق هذا الهدف كان يمثل تحدياً مع اقتراب القياس الحرج للسمة من الطول الموجي للضوء المرئي أو فوق البنفسجي. وكذلك وضعت صعوبات المعالجة حداً أمام تكوين مثل هذه البنى المسامية بسماكات تزيد على 10 طبقات، أو من مواد مختلفة عن تلك المسموح بها في تقنيات التصنيع الميكروي التقليدية. وبالمُقابل، توفِّر القولبة على صفيفات أوبالية لغرويات كروية طريقاً واعدةً لتصنيع مثل هذه البنى المسامية من جميع المواد الصلبة بسمة ذات قياسات مضبوطة تصل نزولاً إلى حوالى 30 nm.[72]

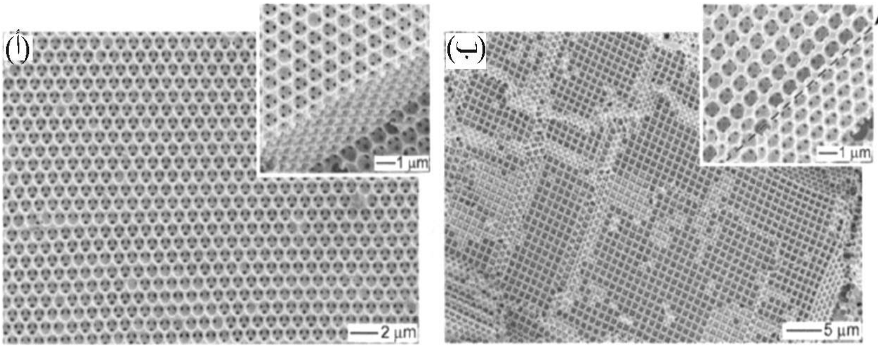
يبيِّن الشكل 9.20 مخطط إجرائية شائعة الاستعمال في طريقة القولبة هذه. بعد تجفيف شبكة مكعبة متراصة من غرويات كروية، هناك حوالى 26% حجماً من الفراغات داخل الشبكة التي يمكن أن تتغلغل فيها (جزئياً أو كلياً) مادة أخرى (على شكل بادئ غازي أو سائل، أو، كذلك، بهيئة معلقات غروية) لتكوين مصفوفة صلبة حول الغرويات الكروية. تترك الإزالة الانتقائية للقالب (عبر إذابة انتقائية أو تكليس) مادة مسامية ثلاثية الأبعاد محتوية على بنية هندسية عالية الترتيب من كريات هوائية منتظمة ومتصلة فيما بينها عبر "نوافذ" صغيرة. ولما كان لهذه المواد المسامية بنية متممة لبنية أوبال، غالباً ما يشار إليها أيضاً باسم أوبال عكسي (Inverse opal).[73] في هذا الاصطناع الموجه بالقالب، تُستعمل شبكة الأوبال ببساطة كسقالة (*Scaffold*) تتكوّن حولها أنواع عديدة من مواد أخرى. هذه الطريقة جذابة، بوجه خاص، لصناعة بلورات فوتونية لأنه بالإمكان توليف أدوار البنى الناتجة من عشرات النانومترات إلى عدة ميكرومترات، على نحو مُناسب، ويمكن بسهولة تضمين مواد متنوعة ذات معاملات انكسار مرتفعة نسبياً في هذه الإجرائية.



الشكل 9.20 مخطط توضيحي للإجرائية التجريبية التي تولّد أوبالات عكسية ثلاثية الأبعاد بالقولبة في شبكات أوبالية لغرويات كروية، متبوعة بإزالة انتقائية للقوالب غروية. (من المرجع 46 بإذن من WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.).

جرى تبيان عدد من الإجرائيات لملء الفراغات داخل شبكة الأوبال بالمادة الوظيفية المرغوبة.[74-80] ما قبل البوليمرات السائلة التي يمكن شيُّها بالأشعة فوق البنفسجية أو إنضاجها حرارياً هي مواد جذابة خصوصاً لمثل هذه التطبيقات بسبب انخفاض تقلصها الحجمي (عادة أقل من 1%).[81] عند تطبيق بضعة نقاط من ما قبل البوليمير هذا على طول حروف شبكة أوبالية، ستمتلئ الفراغات في الشبكة الأوبالية تلقائياً (يقودها بفعل شعري).[82] بالمُماثَلَة مع ما قبل البوليمرات العضوية السائلة، يمكن لمحلول معلق–هلام (sol-gel) بادئ أن يُعتمد أيضاً لهذه العملية، وسوف يجري الحصول على مادة سيراميكية بالمكوّنات المرغوبة عند التحلل المائي وتكاثف البادئ.[83] الاختلاف الأساس هو أن محلول السول – جيل هذا هو عادة ممدد جداً بالنظر إلى التركيز الصلب. مع أنّ الفراغات ضمن الغرويات الكروية مملوءة بالكامل بالمحلول البادئ، فإن كمية السيراميك المنتَجة في سيرورة "معلق–هلام" يمكن أن تكون فقط كافية لتشكيل طلاءات على رقيقة سطوح الغرويات الكروية بعد تبخير المذيب. من هذا المنطلق، قد يكون من الضروري إجراء إقحامات متعددة من المحلول البادئ من أجل ملء الفراغات في الشبكة البلورية الثلاثية الأبعاد بالكامل. وإلاّ، حصلنا على قواقع سيراميكية عوضاً عن الأوبال العكسي في المنتج النهائي.[84] بالإضافة إلى المحاليل المتجانسة، يمكن ملء الفراغات داخل الشبكة الأوبالية مباشرة بمعلقات من جسيمات بأحجام أصغر بكثير من الغرويات الكروية.[87-89] بعد تبخر الوسط المشتّت، تتكون مصفوفة صلبة متراصة مصنوعة من الجسيمات النانوية. أساساً، جميع المواد (مثل TiO_2, SiO_2, CdSe, Ag, Au وFe_2O_3) التي تمكن معالجتها بصفتها جسيمات نانوية القياس يمكن تضمينها في هذه المعالجة للحصول

على أوبالات عكسية مصنوعة من مواد تُبدي وظائف متنوعة. يبين الشكل 10.20 صوراً مجهرية مسح إلكتروني لعدة أمثلة نموذجية لأوبالات عكسية. لاحظ أن السمة المميزة لهذه البنى هي صفيفة عالية الترتيب من كريات هوائية متصلة فيما بينها عبر نوافذ صغيرة.



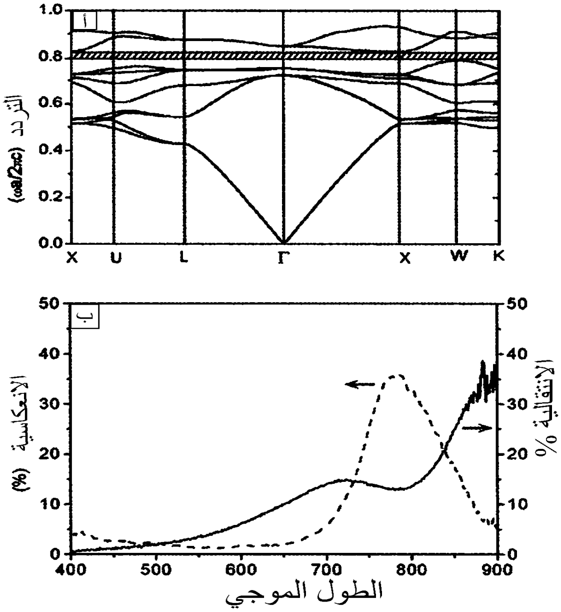
الشكل 10.20 صور مجهرية مسح إلكتروني لمثالين نموذجيين لأوبالات عكسية صُنِعت بقولبة ما قابل بوليمر عضوي سائل قابل للإنضاج بالأشعة فوق البنفسجية ليتحول إلى بوليمير الأكريلات ميتاكريلات على شبكات من حبيبات بوليستيرين. أزيلت انتقائياً حبيبات البوليستيرين بالتنميش بالتولوين. تم توجيه المستويين (111) و(100) لهاتين العينتين بالتوازي مع الركيزة الداعمة (من المرجع 66 بإذن من الجمعية الكيميائية الأمريكية).

استُكشفت أيضاً الطرائق الكهروكيميائية لترسيب معادن وأنصاف الموصلات داخل فراغات شبكة أوبالية. فمثلاً، عرض كولفن وزملاؤه استعمال الترسيب اللاكهربائي لتوليد مواد ذات مسام ماكروية من النيكل والنحاس والفضة والذهب والبلاتين.[88] وطلوا، في إجرائية نموذجية، سطوح كريات السليكا بمُنشط هو 3- ميركابتو بروبيل ثلاثي ميتوكسي سيلان (3-MPTMS)، قبل جمعها في شبكات أوبالية. جرى بعد ذلك تعليق جسيمات نانوية من الذهب (أقطارها من بضعة نانومترات) بأسطح هذه السليكا الغروية بواسطة تفاعلات إقران مع زمر الثيول. وأخيراً، غُطِّس القالب في حوض ترسيب لاكهربائي لتوليد معدن داخل فراغات هذه الشبكة الأوبالية الثلاثية الأبعاد. تكمن إحدى الميزات المترافقة مع هذه المقاربة الجديدة في وجود وصفات معيارية للترسيب اللاكهربائي لجميع المعادن والسبائك. وفي إيضاح آخر، صنع براون (Braun) وويلتزيوس (Wiltzius) أوبالات عكسية من CdS وCdSe بترسيب كهروكيميائي مباشرة لهذه المواد في فراغات الشبكة الأوبالية.[89–90]

تشير دراسات حديثة إلى إمكان ملء الفراغات داخل شبكة أوبالية بيسر بمادة صلبة متحلّلة من بادئ في الطور البخاري. فمثلاً، جرى اصطناع أوبالات CdSe عكسية

باستعمال طرائق تقوم على الترسيب الكيميائي للبخار (Chemical Vapor Deposition – CVD).[91] فتحت هذه الدراسات الباب لصناعة أوبالات عكسية من تنوع وافر من أنصاف موصلات عنصرية أو مركبة ذات معاملات انكسار كبيرة نسبياً. وفي دراسةٍ مُتابعة، اصطنعت أوبالات عكسية سليكونية ولوحظت فيها بصمةٌ لفجوة نطاق تامة.[92] وجرى أيضاً إثبات أنه من الممكن تحقيق تنميط إضافي لهذه الأوبالات العكسية في بنى ميكروية جيدة التعريف بواسطة تنميش أيوني تفاعلي عبر أقنعة فيزيائية.[93] أظهرت دراسات أكثر حداثة بواسطة مجهرية المسح الإلكتروني على ترسيب نصف الموصل حول كل غروي كروي بأسلوب الطبقة تلو الطبقة حتى امتلاء الفراغات بالكامل.[94] عموماً، هذه طريقة ملائمة للاستعمال مع العديد من بوادئ الطور البخاري التي طُوِّرت سابقاً للإلكترونيات الميكروية.[95] إحدى المشاكل الكبيرة المرتبطة بهذه الطريقة هي أن المادة المتوضعة على السطح الخارجي لعينة أوبالية يمكن أن تسد المدخل أمام جزيئات البادئ في الخطوات اللاحقة وتؤدي في النهاية إلى تكوين غشاء غير متجانس (وخصوصاً، عندما تكون العينة سميكة نسبياً).

يبيِّن الشكل 11.20.أ بنية النطاقات الفوتونية لأوبال عكسي مصنوع من مادة ذات معامل انكسار حوالى 3.0. [70] يدل هذا المخطط على وجود فجوة نطاق تامة بين النطاقين الثامن والتاسع (المنطقة المخططة) يمتد فوق كامل منطقة بريوان. اقترحت محاكاة حاسوبية أن الحد الأدنى للتباين في معامل الانكسار الذي نرى عنده نطاقاً محظوراً تاماً في أوبال عكسي هو 2.8. سيكون بالإمكان تحقيق هذا المتطلب باستعمال عدد من المواد العضوية مثل أنصاف الموصلات من الزمر IV أو II-VI (Si أو Ge أو CdSe)، أو الروتيل (TiO_2)، وأكاسيد الحديد (α-Fe_2O_3). يبيِّن الشكل 11.20.ب طيفي الانتقال والانعكاسية المأخوذين من أوبال عكسي مصنوع من المغنتايت.[96] في هذه العينة، يوجد فقط نطاق صد (مع أن عرض النطاق أوسع من ذلك الموافق لأوبال قائم على كريات سليكا أو حبيبات بوليستيرين). يعود السبب في ذلك إلى حقيقة أن ملء الفراغات بين الغرويات الكروية لم يكن تاماً، وأن كثافة المواد الناتجة يمكن ألا تكون كافية للحصول على معامل انكسار قريب من معامل انكسار الصلب الإجمالي. فمثلاً، قدّر فوس Vos وزملاؤه مُعامل انكسار البنية المسامية للأنستاز (Anastase) الذي يخصهم بحوالى 1.18–1.29، وهي قيمة أقل بكثير من معامل انكسار الأنستاز الوحيد البلورة (2.6~).[97] يبدو أنّه بالإمكان ملاحظة البصمة النهائية لنطاق فوتوني محظور تام فقط في حالة الأوبالات العكسية التي صنُِعت من أنصاف موصلة ذات مُعاملات انكسار كبيرة (مثل Si أو Ge) باستعمال طريقة CVD.



الشكل 11.20 (أ) بنية النطاقات الفوتونية لأوبال عكسي المحسوبة عند تباين معامل انكسار قدره 1.0\3.0. لاحظ أنه توجد فجوة نطاق تامة بين النطاقين الثامن والتاسع عندما يكون التباين في معامل الانكسار أعلى من 2.8. (من المرجع 70 بإذن من WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.). (ب) طيفا الانتقال والانعكاسية المسجلان لأوبال عكسي صنع بقولبة جسيمات مغنطيسية نانوية على شبكة أوبالية من حبيبات بوليستيرين قطرها 480 nm. (من المرجع 96 بإذن من WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.).

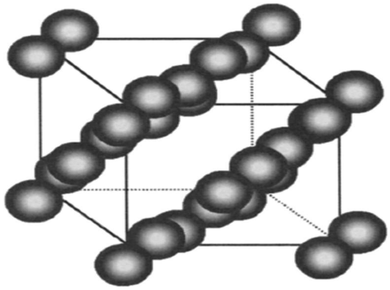
3.4.20 الشبكات البلورية لجسيمات غروية لاكروية

Crystalline lattices of nonspherical colloidal particles

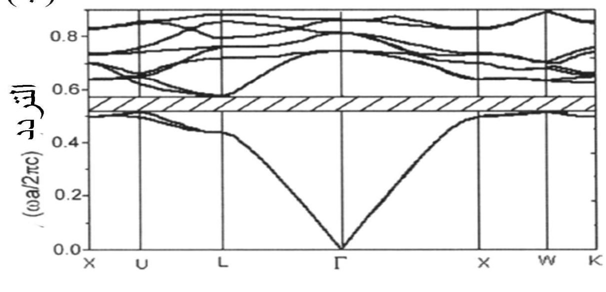
تكمن المقاربة الأخرى، التي يمكن أن تؤدي إلى تكوين فجوة نطاق تامة، في خفض تناظر الشبكة أوبالية من بنية مكعب مركزي الوجه إلى بنية الماس. في هذه الحالة، لوحظ تطور فجوة نطاق تامة بين النطاقين الثاني والثالث في بنية النطاقات الفوتونية، مع نسبة حد أقصى إلى وسط الفجوة حوالى 15.7%، وهذا يتوافق مع نسبة ملء قدرها 37% وتباين في معامل الانكسار قدره 3.60 . [98] للأسف، لقد كان من الصعب جداً، (بل لم يُلحظ أبداً)، الحصول على بنية الألماس عند تبلور غرويات كروية في شبكات ثلاثية الأبعاد. وفي وقت لاحق، وجدت دراسات حوسبية أجرتها عدة مجموعات أنه يُمكن إزالة التحلل المُحفّز بالتناظر عند النقطة *W* أو النقطة *U* باستعمال أجسام لا كروية بصفتها لبنات بناء لتكوين بنية مكعبة بواسطة التجميع الذاتي،[18] أشارت

نتائج هذه الدراسات إلى إمكانية تطوير فجوة نطاق تامة بين النطاقين الثاني والثالث في البنية الفوتونية عندما يستبدل بنقاط الشبكة الكروية وحدات ديمرية (Dimeric units) مؤلفة من عازلين كرويين متصلين (الشكل 12.20أ). يمكن في حالة هكذا فجوة نطاقة أن تصل نسبة فجوة إلى وسط فجوة إلى 11.2%، عندما تقترب نسبة الملء من 30% ويقترب تباين معامل الانكسار من 1.00/3.60. يبيّن الشكل 12.20ب بنية النطاقات الفوتونية محسوبة في حالة شبكة مكعبة مركزية الوجه مبنية من غرويات أكسيد الحديد لها شكل حبة الفستق، وهي مادة لا عضوية شائعة ذات معامل انكسار حوالى 3.01.[70] كما تدل عليه المنطقة المخططة في بنية النطاقات الفوتونية، تُبدي هذه الشبكة نطاقاً محظوراً تاماً يمكن توسيعه إلى كامل منطقة بريوان. أظهرت دراسات حسابية أن الحد الأدنى المطلوب في تباين معامل الانكسار بهدف توليد فجوة نطاق تامة في هكذا نظام ثلاثي الأبعاد هو فقط حوالى 2.40، وهي قيمة صغيرة نسبياً، ويمكن تحقيقها بسهولة باستعمال عدد كبير من المواد اللاعضوية (مثل التيتانيا Titania وأنصاف الموصلات VI-II والسيلينيوم) طالما يمكن تحضيرها كغرويات لا كروية بقياسات وأشكال أحادية التشتت.

(أ)

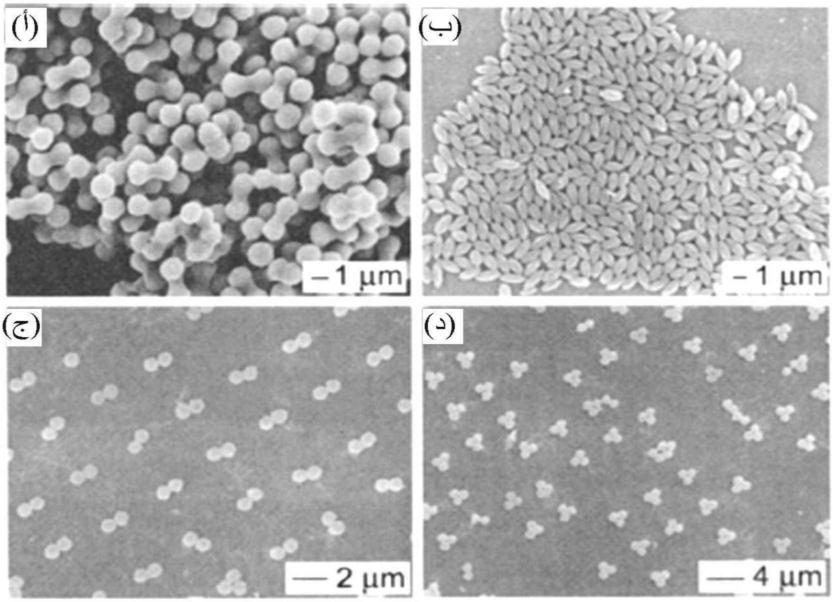


(ب)



الشكل 12.20 (أ) مخطط توضيحي لشبكة تشبه الألماس يمكن انتاجها بواسطة التجميع الذاتي لديمرات مؤلفة من غرويات كروية أحادية التشتت. (ب) بنية النطاقات الفوتونية لهذه الشبكة، بنسبة ملء للبنات البناء الديمرية حوالى 34%، ومحاور طولية موجهة بالاتجاه (111). ضُبط التباين في معامل الانكسار على 1.00\3.01. (من المرجع 70 بإذن من WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.)

يبقى تحضير جسيمات غروية ذات أشكال لا كروية وعينات أحادية التشتت موضوع تحدٍّ في علم الغرويات. هناك فقط عدد محدود من الطرائق (المباشرة وغير المباشرة) متاحة لانتاج غرويات لا كروية بأشكال وقياسات متحكم بها تحكماً جيداً. تولد الطرائق المباشرة غرويات لا كروية من وحدات فرعية أصغر كالأنواع الجزيئية عن طريق التحكّم بسيرورات التنوية والنمو. طُوِّرت هذه الطرق إلى حد كبير باستعمال أكاسيد الحديد بصفتها أمثلة نموذجية،[99–101] ووسعت حديثاً تشمل عدداً من المعادن وأكاسيد المعادن الأخرى.[102] تشكِّل الطرائق غير المباشرة غرويات لا كروية عن طريق استعمال غرويات كروية بصفتها بوادئ.[103–106] يعتمد النجاح في هاتين الطريقتين على مدى توفر كميات وافرة من معلقات لاتكس البوليمرية وكريات السليكا بصفتها عينات أحادية التشتت. يبيِّن الشكل 13.20 صور مجهرية مسح إلكتروني لعدة أمثلة نموذجية، توضِّح مفهوم وكمون كل طريقة.



الشكل 13.20 صور مجهرية مسح إلكتروني لعدة أمثلة نموذجية من الغرويات مع عدة أشكال لا كروية: (أ) غرويات أكسيد الحديد على شكل حبة الفستق مصنّعة باستعمال طريقة كيميائية رطبة؛ (من المرجع 108 بإذن من WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.). (ب) حبيبات بوليستيرين بيضاوية مصنعة بشد غشاء بوليمري رقيق يحوي حبيبات بوليمر كروية؛ (من المرجع 107 بإذن من الجمعية الكيميائية الأمريكية). (ج و د) وحدتان ديميرية وتريمرية مجمعتان من حبيبات بوليمرية كروية عبر حصر قوالب فيزيائية (من المرجع 13 بإذن من الجمعية الفيزيائية الأمريكية).

مع أن عالم الجزيئات مُتخم بأمثلة عن لبنات بناء معقدة، مثل البروتينات أو أنواع أخرى من الجزيئات الماكروية، يمكن تجميعها تجميعاً ذاتياً في شبكات بلّورية عالية الترتيب مع قدر ضئيل جداً من العيوب، إلاّ أنّ القليل معروف عن سيرورة التبلور التي تشتمل على لبنات بناء لا كروية بالمقياس من 0.2 إلى 1 µm، وهي السيرورات الأكثر أهمية في حالة البلورات الفوتونية. ومع ذلك، يجب أن يكون ممكناً تجميع غرويات لا كروية (مثل أشباه كريات البوليستيرين أو أكسيد الحديد الفستقي الشكل) في شبكات بلورية ثلاثية الأبعاد تُبدي ترتيباً مكانياً وتوجيهياً.[107] على سبيل المثال، بالإمكان اشتقاق (*Derivatize*) سطوح لبنات البناء بمجموعات وظيفية مشحونة بشحنات موجبة (أو سالبة)، ومن ثم استعمال التنافر الكهربائي الساكن بين هذه الأجسام المشحونة لتنظيمها في شبكات ثلاثية الأبعاد ذات ترتيب مكاني (أي إنّ الغرويات البيضاوية ستكون متباعدة بمسافة تُقارَن بأبعادها، والجسيم عند كل نقطة من الشبكة موجّه عشوائياً في الفضاء). في الخطوة الثانية، يمكن ترتيب الاتجاهات بتطبيق مجال (مغنطيسي أو كهربائي و/أو هيدروديناميكي) خارجي.[108] ومع انتهاء التجميع، يمكن إزالة الوسط المشتِّت ببطء (مع بقاء المجال الخارجي) لتكثيف هذه الشبكة البلورية في بنية متراصة، أو ليجري تشبيكها في شبكة هلامية (Jelly network). يمكن بعدئذٍ إيقاف المجال الخارجي، مع المحافظة على ترتيب التوجيه في هذه الشبكة نتيجة عدم وجود الحيز اللازم لاسترخاء هذه اللبنات البنائية.

5.20 البلورات الفوتونية ذات الخواص القابلة للتوليف

Photonic crystals with tunable properties

يمكن التعبير عن الطول الموجي للضوء المحيد على سطح شبكة بلورية ثلاثية الأبعاد لغرويات كروية (أو كريات هوائية) استناداً إلى معادلة براغ [64]:

$$m \cdot \lambda = 2 \cdot n \cdot d_{\text{hkl}} \cdot \sin\theta$$

حيث m هي رتبة الحيود، وλ هو الطول الموجي للضوء المحيد (أو ما يسمى نطاق الصد)، وn هو وسطي معامل الانكسار للصفيفة الثلاثية الأبعاد، وd_{hkl} هو الفاصل السطحي البيني في الاتجاه [hkl] ، و θ هي الزاوية بين الضوء الوارد والناظم على المستوي (hkl). تشير هذه المعادلة إلى أنّ موقع نطاق الصد متناسب مباشرة مع التباعد بين المستويات ومع متوسط معامل الانكسار. يجب أن يؤدي أي تغيير في هذين الموسطين إلى انزياح ملحوظ في ذروة الحيود، ويمكن، من ثَمّ، أن تستعمل في التحكم

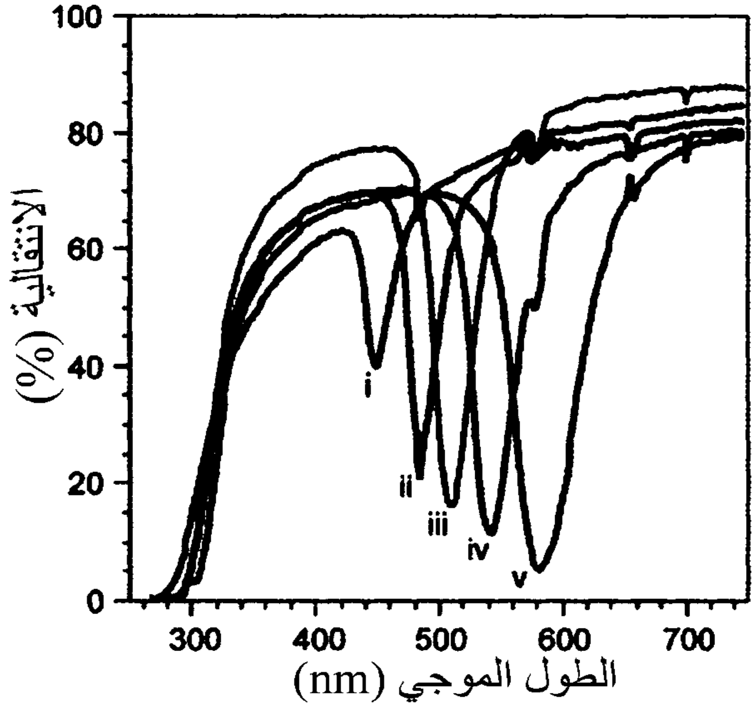
بالخصائص الفوتونية لبلورة فوتونية وتوليفها بدقة. بالإضافة إلى ذلك، يمكن لشبكة بلورية من غرويات كروية أن تُستعمل منصةً لصنع محسات بصرية قادرة على قياس وعرض التغيرات المحيطية عبر تغيرات في اللون.

1.5.20 توليف ثوابت الشبكة Tuning of lattice constants

يوجد عدد من الطرق لتوليف ثوابت الشبكة في حالة شبكة بلورية لغرويات كروية. فمثلاً، استُعمل هلام بصفته محولاً ليغيِّر ثوابت الشبكة لبلورة بتطبيق مُحرض خارجي. عندما تحاط غرويات كروية بهلام مصنوع من بوليمير بولي(N-إيزوبروبيل أكريل أميد)، يغيِّر التقلص العكوس لهذا الهلام البوليمري بين 10°C – 35°C تباعد الشبكة ويؤدي، من ثَمّ، إلى إنزياح ذروة حيود براغ.[109] عندما صُنع هلام مائي (Hydrogel) حساس لأيونات Pb^{2+} وBa^{2+} وK^{+} بتضمين زمر إيثر تاجي (4-أكريلويل أمينوبنزو-18-تاج-6) في الهلام، التقطت زمر الإيثر التاجي انتقائياً هذه الكاتيونات، وسحبت الأيونات المُضادة (Counterions) فزاد ضغط دونان الحَلولي (Donnan osmosis pressure) للهلام المائي وانتفخت المصفوفة.[110] يتعلق مقدار هذا الانتفاخ العكوس بعدد زمر الشحنة المرتبطة تكافؤياً بالهلام. لوحظت إزاحة نحو الأحمر (Red-shift) بحوالى 150 nm عندما زاد تركيز أيونات Pb^{2+} من ~20 ppb إلى ~2000 ppm. وعُرِضَ أيضاً محس للغلوكوز على أساس أنزيمي مع انتفاخ عكوس كاستجابة لوجود 10^{-12} M إلى 0.5 mM من الغلوكوز (بغياب الأوكسجين). في هذه الحالة، جرى تعليق أنزيم الغلوكوز أوكسيداز المحمّل بوظيفة الأفيدين (Avidine) بمادة مركّبة مُعالَجة بالبيوتين من كريات غروية بلورية مقحمة في هلام بولي أكريل أميد. يؤدي تحول الغلوكوز إلى حمض جلوكونيك بواسطة الأنزيم إلى انتفاخ الهلام بسبب تكوّن أنيونات، مما يزيد ثابت الشبكة للإطار البلّوري.[111]

في إيضاحات ذات الصلة، صُنّعت أوبالات من غرويات كروية مصنوعة من هلامات مائية، تسمح بتوليف دقيق للون الضوء المحيد عن طريق تغيير درجة الحرارة أو بتطبيق مجال كهربائي.[112,113] أظهرت البلورات الغروية المغموسة في أغشية بوليمرية ملائمة على أنها يمكن تستعمل محسات ميكانيكية لقياس الانفعالات المطبقة عبر شدّ أو ضغط أحادي المحور.[114,115,116] بالاعتماد على آلة توليف لونية مُشابهة، صُنِّع نظام فوتوني ورق/حبر يسمح فقط بالكتابة الملونة فوق مواد عديمة اللون وبواسطتها.[117] في

هذه الحالة، كان "الورق" بلّورة ثلاثية الأبعاد من حبيبات بوليمرية مغموسة في مصفوفة مطاطية مصنوعة من بولي(ثنائي ميثيل سيلوكسان)، وكان "الحبر" سائلاً (مثل، مائع سليكوني أو مذيب عضوي كالأوكتان) يتمتع بالقدرة على جعل المصفوفة المطاطية تنتفخ. ومع انتفاخ المصفوفة المطاطية بواسطة الحبر، يزداد ثابت الشبكة (ومن ثَمّ الطول الموجي للضوء المحيد). في حالة بلّورة مصنوعة من حبيبات بوليستيرين قياسها 175 nm، يمكن توليف الطول الموجي للضوء المحيد ليغطي المجال الطيفي من 450 nm إلى 580 nm عن طريق انتفاخها بتأثير موائع سليكونية ذات أوزان جزيئية مختلفة (الشكل 14.20). ويمكن تشكيل أنماط ملونة على سطح الغشاء الرقيق لبلورة غروية بالكتابة بقلم بايلوت (Pilot pen)، أو بالطباعة بالتلامس بختم مطاطي.



الشكل 14.20 أطياف انتقال في المرئي وفوق البنفسجي من شبكة أوبالية ثلاثية الأبعاد (مصنوعة من حبيبات بوليستيرين قياسها 175 nm مغموسة في مصفوفة مطاطية) قبل (المنحني *i*) وبعد (المنحنيات *ii-v*) لقد انتبجت المصفوفة بتأثير موائع سيليكونية ذات أوزان جزيئية (ولزوجات) مختلفة : *ii*) T12 (20 cSt) و *iii*) T11 (10 cSt) و*iv*) T05 (5 cSt) و *v*) T00 (0.65 cSt)

(من المرجع 117 بإذن من .WILEY-VCH Verlag GmbH & Co).

2.5.20 توليف معاملات الانكسار Tuning of refractive indices

فجوة النطاق الفوتونية حساسة أيضاً للتغير في متوسط معامل الانكسار في حالة شبكة أوبالية ثلاثية الأبعاد. بينت دراسات حسابية أنه يمكن بيسر توليف فجوة النطاق لأوبال عكسي إذا كان سطح هذه البنية المسامية مطلياً ببضعة طبقات من مادة ثنائية الانكسار (Birefringent) بصرياً مثل البلورات السائلة النيماتية (Nematic).[118] في هذه الحالة، يمكن إما فتح النطاق المحظور أو إغلاقه بتطبيق مجال كهربائي خارجي قادر على تدوير جزئيات البلورات السائلة بالنسبة إلى الناظم على سطح الأوبال العكسي. يمكن استعمال هكذا علاقة لصنع محسات بصرية. على سبيل المثال، استُعمل أوبال عكسي سيراميكي لتحسس مذيبات عضوية عبر تغيير معامل الانكسار.[119] يمكن اعتماد توليف اللون العكوس لبلورة غروية في التحسس الحيوي.[120,121] في دراسة أخرى، تبيَّن أنه يمكن توليف نطاق الصد أيضاً بتطبيق مجال كهربائي على غشاء أوبالي تغلغل فيه بوليمير نشط من ناحية الأكسدة والإرجاع (Redox).

6.20 ملخص Summary

وفَّر هذا الفصل عرضاً موجزاً لطرائق متنوعة طُوِّرت لأجل تصنيع بلورات فوتونية ثلاثية الأبعاد. لقد قسمنا هذه الطرائق بصورة عامة إلى فئتين أساسيتين، حيث: i) استعملت الليثوغرافيا الميكروية لتوليد بنى دورية في مقاربة قمة–أسفل؛ و ii) استعمل التجميع الذاتي لبناء شبكات دورية في أسلوب قاع–أعلى. لكل مقاربة مميزاتها النوعية ونقاط ضعفها التي يتعذر تفاديها. فمثلاً، تستطيع طريقة الطبقة تلو الطبقة القائمة على التصنيع الميكروي التقليدي توليد بلورات فوتونية ثلاثية الأبعاد (أكوام الحطب) التي لها بنى وقياسات سمات شديدة الانتظام. ولكن هذه الطريقة تعمل بشكل جيد فقط في حالة مجموعة محدودة من المواد التي يمكن تنميطها باستعمال الليثوغرافيا الضوئية والتنميش الأيوني التفاعلي. وكذلك، التكلفة العالية المقترنة بهذه الطريقة متاحة تجعلها متاحة فقط لمجموعات قليلة من الباحثين، ولا يزال توسيعها إلى سمات أصغر من 500 nm، وإلى شبكات دورية غير بنى أكوام الحطب، يمثل تحدياً كبيراً. يمكن حل هذه المشاكل حلاً جزئياً باستعمال الطريقة الهولوغرافية، ولكن لا يمكن تطبيق هذه المقاربة البديلة مباشرة إلاّ على بوليمرات ذات معاملات انكسار صغيرة إلى درجة لا تسمح بتوليد فجوات نطاق تامة. بالمقارنة، توفر الطرائق القائمة على التجميع الذاتي للغرويات الكروية أسلوباً بسيطاً

وخصباً لصنع بلورات ثلاثية الأبعاد ذات ثوابت شبكة يمكن التحكم بها في المجال من عشرات النانومترات إلى بضعة ميكرومترات. وعلى وجه الخصوص، أتاحت الطرائق الموجهة بالقالب، تصنيع بلورات فوتونية ثلاثية الأبعاد من جميع فئات المواد تقريباً، بما يشمل تلك التي تُبدي فجوات نطاق تامة في المجال البصري. ولكن، يمكن لعملية إزالة القالب بعملية تصنيع لاحق أن تسبب عطباً في الشبكة الدورية. عموماً، تقتصر أنواع البنى الدورية التي يمكن توليدها باستعمال طرائق التجميع الذاتي على شبكات مكعبة مركزية الوجه (أو مركزية) وهي ليست بالضرورة المرشح الأفضل لإنشاء نطاقات محضورة تامة. يمكن للبنى الأوبالية والأوبالية العكسية أن تحتوي عيوباً ضعيفة التحديد إذْ نادراً ما تُجرى عملية التجميع الذاتي ضمن شروط توازن.

وفَّر هذا الفصل أيضاً مناقشة مختصرة لبعض الخواص المهمة والمرتبطة ببلّورات فوتونية ثلاثية الأبعاد، ضمن سياق تطبيقات متعددة ومثيرة للاهتمام. من البديهي أن الفرصة الأكبر (ولكن ليست بالضرورة الأكثر قابلية للتحقيق) المتاحة أمام البلورات الفوتونية الثلاثية الأبعاد، هي في مجال الإلكترونيات البصرية، حيث يعني الضبطُ المحكم، والتعاطي الجيد مع الفوتونات، تحقيقَ كفاءة أكبر وتصميمات أكثر تراصّاً للأجهزة الباعثة والموجّهة للضوء. تجدر الإشارة أيضاً إلى وجود مجال من التطبيقات الأخرى للبلورات الفوتونية الثلاثية الأبعاد خارج الإلكترونيات البصرية. تشمل الأمثلة محسات حيود بصرية، ومرشحات قابلة للتوليف، وبدّالات، ومكوّنات عرض. تمثل العروض الحديثة لأوراق وأحبار فوتونية أمثلةً جيدة على هكذا تطبيقات يمكن أن تكون أوّل المنتجات التجارية القائمة على البلورات الفوتونية. توفّر هذه التطبيقات، بالترافق مع الاهتمام الأساسي بعلم الضوء النانوي، تحفيزاً قوياً ومستمراً للبحث في تقنيات توليد بلّورات ثلاثية الأبعاد مع بنى متحكَّم بها تحكماً أفضل.

ما تزال البلورات الفوتونية ومعظم التطبيقات المشتقة من هذه المواد في المراحل الأولى من التطور التقني. هناك عدد من القضايا التي يجب معالجتها قبل أن تصل هذه المواد إلى كامل إمكاناتها في قلب التطبيقات الصناعية. قبل كل شيء، ما تزال هناك حاجة إلى تطوير طريقة قادرة على توليد شبكات دورية ثلاثية الأبعاد ذات بنى مُحكمة الضبط بسرعة وبكلفة منخفضة. اقترحت العروض الأولية التي قدمتها العديد من مجموعات البحث أن الاستعمال النهائي للبلورات الفوتونية يعتمد بقوة على قابلية التحكم

بدقة والتوليف الناعم لبناها البلّورية، وثوابت شبكتها، وكثافة عيوبها وأنواع هذه العيوب. انطلاقاً من هذه الاعتبارات، تحتاج جميع الطرائق الموصوفة في هذا الفصل إلى تحسين كبير قبل أن تجد استعمالاً واسع الانتشار في التطبيقات الصناعية. ومع ازدياد استعمال البلورات الفوتونية في العديد من المجالات، سيزداد بكل تأكيد الطلب على طرائق جديدة (وأكثر فعّالية) في التصنيع. ويكمن التحدّي الثاني في تصميم وصنع بلورة فوتونية يمكن فتح فجوة نطاقها أو إقفالها انتقائياً بتطبيق مُحرّض خارجي. يمكن فقط لهكذا إمكانية أن تسمح بحصر الفوتونات أو إطلاقها بناء على الطلب. أما التحدي الثالث فهو في إنشاء بنى أدلّة موجيّة داخل البلّورات الفوتونية ومكاملتها مع مكوِّنات فوتونية أخرى مثل المنابع البصرية والمحسات. فقط هكذا تكامل سوف يمكِّن من تصنيع أجهزة فوتونية عالية الكفاءة ومدمجة. من هذا المنطلق، قد تكون أولى الأولويات المترافقة مع هذا المجال من الأبحاث هي تحقيق تحكم محكم بأنواع العيوب وكثافاتها داخل البلورة الفوتونية. وأخيراً وليس آخراً، نرى أن عرضَ تطبيقات جديدة للبلّورات الفوتونية الثلاثية الأبعاد في جهد لتوسيع المجالات التي من شأنها أن تؤثر فيها هذه المواد أمرٌ في غاية الأهمية. وكما رأينا في حالة العديد من الأنواع الأخرى من المواد الوظيفية (مثل النقاط الكمومية والبوليمرات الموصلة)، لم يكن المنتج التجاري الأول بالضرورة مرتبطاً بالمنتج الذي كان مُستهدفاً عندما اخترعت هذه المواد. ويمكن أن تكون هذه هي حالة البلّورات الفوتونية أيضاً، فقط التطورات المستقبلية هي التي ستتنبؤنا عن ذلك.

أسئلة Questions

1. ما هي البلورة الفوتونية؟ صف بإيجاز مقاربة واحدة جرى إثباتها في تصنيع بلورة فوتونية أحادية البعد أو ثنائية الأبعاد أو ثلاثية الأبعاد.
2. ما الميزات الأساسية المرتبطة بالبلورات الفوتونية عند مقارنتها بالمكوّنات البصرية التقليدية كالمرايا والأدلة الموجية؟
3. ما هي بعض المتطلبات التي يجب على المرء أن يفي بها من أجل الحصول على فجوات نطاق تامة في نظام ثلاثي الأبعاد؟

References المراجع

1. J. D. Joannoupoulos, R. D. Meade, and J. N. Winn, *Photonic Crystals* (Princeton, NJ: Princeton University Press, 1995).
2. E. Yablonovitch, Physical Review Letters: vol. 58 (1987), pp. 2059-2062.
3. S. John, *Physical Review Letters*: vol. 58 (1987), pp. 2486-2489.
4. C. M. Soukoul in, *Photonic Band Gap Materials* (New York: Kluwer Academic Publishers, 1996).
5. S. John, *Physics Today*: May 1991, pp. 32-40.
6. E. Yab1onovitch *Journal of the Optical Society of America B:* vol. 10 (1993), pp. 283-295.
7. J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve, and S. Fan, *Nature*: vol. 386 (1997), pp. 143-149.
8. O. Krauss, *DWDM and Optical Network* (Erlangen, USA: Publicis Corporate Publishing, 2002).
9. B. G. Levi, *Physics Today*: January 1999, pp. 17-19.
10. E. Yablonovitch, *Scientific American*: December 2001, pp. 47-55.
11. J. D. Rancourt, *Optical Thin Films: User Handbook* (Bellingham, WA: SPIE Optical Engineering Press, 1996).
12. K. M. Ho, C. T. Chan, and C. M. Soukoulis, *Physical Review Letters*: vol. 65 (1990), pp. 3152-3155.
13. Z.-Y. Li and Y. Xia, *Physical Review* A: vol. 63 (2001), 043817.
14. A. Moroz and C. Sommers, *Journal of Physics: Condensed Matter*: vol. 11 (1999), pp. 997-1008
15. J. W. Haus, *Journal of Modern Optics*: vol. 41 (1994), pp.195-207.
16. K. Busch and S. John, *Physical Review*: vol. 58 (1998), pp. 3896-3908.
17. Z.-Y. Li, J. Wang, and B.-Y. Gu, *Physical Review B*: vol. 58 (1998), pp. 3721-3729.

18. Z.-Y. Li, J. Wang, and B.-Y. Gu, *Journal of the Physical Society of Japan*: vol. 67, (1998), pp. 3288-3291.

19. T. D. Happ, M. Kamp, F. Klopf, J. P. Reithmaier, and A. Forchel, *Semiconductor Science and Technology*: vol. 16 (2001), pp. 227-232.

20. B. A. Usievich, A. M. Prokhorov, and V. A. Sychugov, *Laser Physics*: vol. 12 (2002), pp. 898-902

21. M. Fujita and T. Baba, *Applied Physics Letters*: vol. 80 (2002), pp. 2051-2053

22. A. M. Vengsarkar, *Laser Focus World*: June (1996), pp. 243-248.

23. K. M. Ho, C. T. Chan, C. M. Soukoulis, R. Biswas, and M. Sigalas, *Solid State Communications*: vol. 89 (1994), pp. 413-416.

24. H. S. Soztier and J. P. Dowling, *Journal of Modern Optics*: vol. 41 (1994), pp. 231-239.

25. E. Ozbay, E. Michel, G. Tuttle, R. Biswas, M. Sigalas, and K. M. Ho, *Applied Physics Letters*: vol. 64, 2059-2061 (1994).

26. S. Noda, N. Yamamoto, and A. Sasaki, *Japanese Journal of Applied Physics*: vol. 35, (1996), pp. 909-912.

27. S. Noda, K. Yomoda, N. Yamamoto, and A. Chutinan, *Science*: vol. 289 (2000), pp. 604-606

28. S.- Y. Lin, J. G. Fleming, D. L. Hetherington, B. K. Smith, R. Biswas, K. M. Ho, M. M. Sigalas, W. Zubrzycki, c S. R. Kurtz, and J. Bur, *Nature*: vol. 394 (1998), pp. 251-253.

29. S.-Y. Lin, J. G. Fleming, M. M. Sigalas, R. Biswas, and K. M. Ho, Physical Review B: vol. 59 (1999), pp. 579-582.

30. f G. Fleming, S.-Y. Lin, I. El-Kady, R. Biswas, and K. M. Ho, *Nature*: vol. 417 (2002), pp. 52-55.

31. E. Yablonovitch, T. J. Gmitter, and K. M. Leung, *Physical Review Letters*: vol. 67, (1991), pp. 2295-2298.

32. C. C. Cheng, V. ArbetEngels, A. Scherer, and E. Yablonovitch, *Physica Scripta*: T68 (1996), pp. 17-20.

33. A. Chelnokov, K. Wang, S. Rowson, P. Garoche, and J. M. Lourtioz, *Applied Physics Letters*: vol. 77 (2000), pp. 2943-2945.

34. C. Cuisin, A. Chelnokov, J. M. Lourtioz, D. Decanini, and Y. Chen, *Applied Physics Letters*: vol. 77 (2000), pp. 770-772.

35. J. Nole, *Laser Focus World*: May 1997, p. 209.

36. M. Campbell, D. N. Sharp, M. Harrison, R. G. Denning, and A. J. Turberfield, *Nature*: vol. 404 (2000), p. 53

37. S. Yang, M. Megans, J. Aizenberg, P. Wiltzius, P. M. Chaikin, and W. B. Russel, *Chemistry of Materials*: vol. 14 (2002), p. 2831.

38. O. Toader and S. John, *Science*: vol. 292 (2001), pp. 1133-1135.

39. K. Robbie, and M. J. Brett, *Journal of Vacuum Science and Technology B*: vol. 15, (1997), pp. 1460-1465.

40. B. H. Cumpston, S. P. Ananthavel, S. Barlow, D. L. Dyer, J. E. Ehrlich, L. L. Erskine, A. A. Heikal, S. M. Kuebler, I.- Y. S. Lee, D. McCord-Maughon, J. Qin, H. Röckel, M. Rumi, X.-L. Wu, S. R. Marder, and J. W. Perry, *Nature*: vol. 398, (1999), pp. 51-54

41. W. Lee, S. A. Pruzinsky, and P. V. Braun, *Advanced Materials*: vol. 14 (2002), pp. 271-274.

42. P. Ball, *The Self-Made Tapestry: Pattern Formation in Nature* (New York: Oxford University Press, 1999).

43. A. Klug, *Angewandte Chemie International Edition*: vol. 22 (1983), pp. 565-582.

44. L. Isaacs, D. N. Chin, N. Bowen, Y. Xia, and G. M. Whitesides, in: D. N. Reinhoudt, ed., *Supermolecular Technology* (New York: John Wiley and Sons, 1999), pp. 1-46.

45. Y. Fink, J. N. Winn, S. Fan, C. Chen, J. Michl, J. D. Joannopoulos, and E. L. Thomas, *Science*: vol. 282 (1998), pp. 1679-1682

46. Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, and Y. Lu, *Advanced Materials*: vol. 12 (2000), pp. 693-713.

47. D. V. Orlin and M. L. Abraham, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*: vol. 5 (2000), pp. 56-63.

48. W. B. Russel, *The Dynamics of Colloidal Systems* (Madison, Wisconsin: University of Wisconsin Press, 1987).

49. E. Matijevic, *Chemistry of Materials*: vol. 5 (1993), pp. 412-426.

50. *Emulsion Polymerization*, edited by I. Piirma (New York: Academic Press, 1982).

51. R. K. Iler, *The Chemistry of Silica* (New York: Wi1ey-Interscience,1979).

52. C. A. Murray and D. G. Grier, *American Journal of Science*: vol. 83 (1995), pp. 238-245

53. Photonic Crystals, a special issue in: *Advanced Materials*: vol. 13 (2001), pp. 361-452

54. P. Pieranski, *Contemporary Physics*: vol. 24 (1983), pp. 25-73.

55. From Dynamics to Devices: Directed Self-Assembly of Colloidal Materials, edited by D. G. Grier, a special issue in: *MRS Bulletin*: vol. 23 (1998), p. 21.

56. A. D. Dinsmore, J. C. Crocker, and A. G. Yodel, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*: vol. 3 (1998), pp. 5-11

57. H. Miguez, C. Lopez, F. Meseguer, A. Blanco, L. Vazquez, R. Mayoral, M. Ocafia, V. Fornes, and A. Mifsud, *Applied Physics Letters*: vol. 71 (1997), pp. 1148-1150.

58. R. J. Carlson and S. A. Asher, *Applied Spectroscopy*: vol. 38 (1984), pp. 297-304.

59. P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, and V. L. Colvin, *Chemistry of Materials*: vol. vol. 11 (1999), pp. 2132-2140.

60. S. H. Park, D. Qin, and Y. Xia, *Advanced Materials*: vol. 10 (1998), pp. 1028-1032.

61. S. H. Park and Y. Xia, *Langmuir*: vol. 15 (1999), pp. 266-273.

62. B. Gates, D. Qin, and Y. Xia, *Advanced Materials*: vol. 11 (1999), pp. 466-466.

63. S. H. Park, B. Gates, and Y. Xia, *Advanced Materials*: vol. 11 (1999), pp. 462-469

64. Y. Xia, B. Gates, and S. H. Park, IEEE/OSA Journal of Lightwave Technology: vol. 17 (1999), pp. 1956-1962.

65. Y. Lu, Y. Yin, B. Gates, and Y. Xia, *Langmuir*: vol. 17 (2001), pp. 6344-6350.

66. Y. Yin, Z.- Y. Li, and Y. Xia, *Langmuir*: vol. 19 (2003), pp. 622-631.

67. A. van Blaaderen, R. Ruel, and P. Wiltzius, *Nature*: vol. 385 (1997), pp. 321-324

68. K. H. Lin, J. C. Crocker, V. Prasad, A. Schofield, D. A. Weitz, T. C. Lubensky, and A. G. Yodh, *Physical Review Letters*: vol. 85 (2000), pp. 1770-1773.

69. S. M. Yang and G. A. Ozin, *Chemical Communications*: 2000, pp. 2507-2508.

70. Y. Xia, B. Gates, and Z.-Y. Li, *Advanced Materials*: vol. 13 (2001), pp. 409-413.

71. R. Biswas, M. M. Sigalas, G. Subramania, C. M. Soukoulis, and K. M. Ho, *Physical Review*: vol. 61 (2000), pp. 4549-4553.

72. S. A. Johnson, P. J. Ollivier, and T. E. Mallouk, *Science*: vol. 283 (1999), pp. 963-965.

73. J. V. Sanders, *Nature*: vol. 204 (1964), pp. 1151-1152.

74. O. D. Velev, T. A. Jede, R. F. Lobo, and A. M. Lenhoff, *Nature*: vol. 389 (1997), 447-448.

75. B. T. Holland, C. F. Blanford, and A. Stein, *Science*: vol. 281 (1998), pp. 538-540.

76. P. Yang, T. Deng, D. Zhao, P. Feng, D. Pine, B. F. Chmelka, G. M. Whitesides, and G. D. Sturcky, *Science*: vol. 282 (1998), pp. 2244-2246.

77. K. M. Kulinowski, P. Jiang, H. Vaswani, and V. L. Colvin, *Advanced Materials*: vol. 12 (2000), pp. 833-838.

78. A. Imhf and D. J. Pine, *Nature*: vol. 389 (1997), pp. 948-951.

79. P. V. Braun, R. W. Zehner, C. A. White, M. K. Weldon, C. Kloc, S. S. Patel, and P. Wiltzius, *Advanced Materials*: vol. 13 (2001), pp. 721-724.

80. Y. Chen, W. T. Ford, N. F. Materer, and D. Teeters, *Journal of the American Chemical Society*: vol. 122 (2000), pp. 10472-10473.

81. Y. Xia, J. J. McClelland, R. Gupta, D. Qin, X.-M. Zhao, L. S. Sohn, R. J. Celotta, and G. M. Whitesides, *Advanced Materials*: vol. 9 (1997), pp. 147-150.

82. E. Kim, Y. Xia, and G. M. Whitesides, *Nature*: vol. 376 (1995), pp. 581-584.

83. L. L. Hench and J. K. West, *Chemical Reviews*: vol. 90 (1990), pp. 33-72.

84. Z. Zhong, Y. Yin, B. Gates, and Y. Xia, *Advanced Materials*: vol. 12 (2000), pp. 206-209.

85. O. V. Veley, P. M. Tessier, A. M. Lenhoff, and E. W. Kaler, *Nature*: vol. 401 (1999), pp. 548-548.

86. P. M. Tessier, O. D. Veley, A. T. Kalambur, J. F. Rabolt, A. M. Lenhoff, and E. W. Kaler, *Journal of the American Chemical Society*: vol. 122 (2000), pp. 9554-9555.

87. Y. A.Vlasov, N. Yao, and D. J. Norris, *Advanced Materials*: vol. 11 (1999), pp. 165-169.

88. P. Jiang, J. Cizeron, J. F. Bertone, and V. L. Colvin, *Journal of the American Chemical Society*: vol. 121 (1999), pp. 7957-7958.

89. P. V. Braun and P. Wiltzius, *Nature*: vol. 402 (1999), pp. 603-604.

90. P. V. Braun and P. Wiltzius, *Advanced Materials*: vol. 13 (2001), pp. 482-485.

91. V. N. Astratov, Y. A. Vlasov, O. Z. Karimov, A. A. Kaplyanskii, Y. G. Musikhin,N. A. Bert, V. N. Bogomolov, and A. V. Prokofiev, *Physical Letters A*: vol. 222 (1996), pp. 349-353.

92. A. Blanco, E. Chomski, S. Grabtchak, M. Ibisate, S. John, S. W. Leonard, C. Lopez, F. Meseguer, H. Miguez, J. P. Mondia, G. A. Ozin, O. Toader, and H. M. van Driel, *Nature*: vol. 405 (2000), pp. 437-440.

93. Y. A. Vlasov, X.-Z. Bo, J. C. Sturm, and D. J. Norris, *Nature*: vol. 414 (2001), pp. 289-293.

94. H. Miguez, E. Chomski, F. Garcia-Santamaria, M. Ibisate, S. John, C. Lopez, F. Meseguer, J. P. Mondia, G. A. Ozin, O. Toader, and H. M. Van Driel, *Advanced Materials*: vol. 13 (2001), pp. 1634-1637.

95. F. Meseguer, A. Blanco, H. Miguez, F. Garcia-Santamaria, M. Ibisate, and C. Lopez, *Colloids and Surfaces A*: vol. 202 (2002), pp. 281-290.

96. B. Gates and Y. Xia, *Advanced Materials*: vol. 13 (2001), pp. 1605-1608.

97. J. E. G. J. Wijnhoven and W. L. Vos, *Science*: vol. 281 (1998), pp. 802-804.

98. F. Garcia-Santamaria, C. Lopez, F. Meseguer, F. Lopez-Tejeira, J. Sanchez-Dehesa, and H. T. Miyazaki, *Applied Physical Letters*: vol. 79 (2001), pp. 2309-2311.

99. N. Sasaki, Y. Murakami, D. Shindo, and T. Sugimoto, *Journal of Colloid and Interface Science*: vol. 213 (1999), pp. 121-125.

100. T. Sugimoto, M. M. Khan, A. Muramatsu, and H. Itoh, *Colloids and Surfaces A*: vol. 79 (1993), pp. 233-247.

101. E. Snoeks, A. van Blaaderen, T. van Dillen, C. M. van Kats, M. L. Brongersma, and A. Polman, *Advanced Materials*: vol.12 (2000), pp. 1511-1514.

102. Y.-G. Sun and Y. Xia, *Science*: vol. 298 (2002), pp. 2176-2179.

103. Y. Yin and Y. Xia, *Advanced Materials*: vol. 13 (2001), pp. 267-271.

104. Y. Yin, Y. Lu, B. Gates, and Y. Xia, *Journal of the American Chemical Society*: vol. 123 (2001), pp. 8718-8729.

105. Y. Yin, Y. Lu, and Y. Xia, *Journal of the American Chemical Society*: vol. 123 (2000), pp. 771-772.

106. Y. Yin, Y. Lu, and Y. Xia, *Journal of Materials Chemistry*: vol. 11 (2001), pp. 987-989.

107. Y. Lu, Y. Yin, Z.-Y. Li, and Y. Xia, *Langmuir*: vol. 18 (2002), pp. 7722-7727.

108. Y. Lu, Y. Yin, and Y. Xia, *Advanced Materials*: vol. 13 (2001), pp. 415-420.

109. M. Weissman, H. B. Sunkara, A. S. Tse, and S. A. Asher, *Science*: vol. 274 (1996), pp. 959-960.

110. J. H. Holtz and S. A. Asher, *Nature*: vol. 389 (1997), pp. 829-832.

111. J. H. Holtz, J. S. W. Holtz, C. H. Munro, and S. A. Asher, *Analytical Chemistry*: vol. 70 (1998), pp. 780-791.

112. Z. B. Hu, X. H. Lu, and J. Gao, *Advanced Materials*: vol. 13 (2001), pp. 1708-1712.

113. J. D. Debord, S. Eustis, S. B. Debord, M. T. Lofye, and L. A. Lyon, *Advanced Materials*: vol. 14 (2002), pp. 658-662

114. J. M. Jethmalani, W. T. Ford, and G. Beaucage, *Langmuir*: vol. 13 (1997).

115. S. H. Foulger, P. Jiang, A. C. Lattam, D. W. Smith, and J. Ballato, *Langmuir*: vol. 17 (2001) ,pp. 6023-6026.

116. K. Sumioka, H. Kayashima, and T. Tsutsumi, *Advanced Materials*: vol. 14 (2002), pp. 1284-1286.

117. H. Fudouzi and Y. Xia, *Advanced Materials*: vol. 11 (2003), p. 892.

118. E. Yablonovitch, *Nature*: vol. 401 (1999), pp. 539-541

119. C. F. Blanford, R. C. Schroden, M. Al-Daous, and A. Stein, *Advanced Materials*: vol. 13 (2001), pp. 26-29

120. W. Qian, Z.-Z. Gu, A. Fujishima, and O. Sato, *Langmuir*: vol. 18 (2002), pp. 4526-4529.

121. T. Cassagneau, and F. Caruso, *Advanced Materials*: vol. 14 (2002), pp. 1629-1633.

VII

التقانة النانوية الحيوية

Nanobiotechnology

الفصل الواحد والعشرون

بنى نانوية تحاكي البنى الحيوية

Biomimetic Nanostructures

دنيّس إ. ديشر(*)

قسم الهندسة الكيميائية والجزيئية الحيوية، جامعة بنسلفانيا، فيلادلفيا

1.21 مقدمة: الماء، والإيحاءات الخلوية، والبوليمرات المشاركة

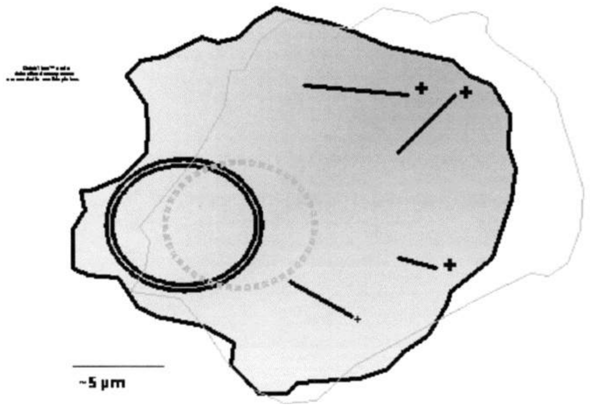
Introduction: water, cell inspirations, and copolymers

الماء (H_2O) هو المركب السائد في معظم الأنظمة الحيوية، حوالى 70% كتلياً. وعليه، ليس مفاجئاً أن نجد أنّ القوة الأساسية الموجِّهة للتجميع الجزيئي في علم الأحياء (البيولوجيا) تستغل الماء. يوجه المفعول الكاره للماء (Hydrophobic)، الذي يجعل الزيت يتكتل في الماء، البروتينات لتنطوي في أشكال وظيفية وكذلك لترتبط ببعضها بعضاً. يولِّد ترابط كهذا آلات معقدة كالريبوزومات (Ribosomes) التي تُركِّب البروتين، وسقالات داعمة مثل الهياكل الخلوية الخيطية (Filamentous cytosqueletons) والعديد من البنى الأخرى. وكذلك تتكوّن الأغشية التي تحدِّد وتحدّ الخلايا والمقصورات الخلوية الفرعية مثل النوى والميتوكوندريا (Mithochondria) بشكل أساسي نتيجة المفعول الكاره للماء. تتشكل جميع هذه البنى المتعددة بسبب كون الجزيئات المكوِّنة، الليبيدات (Lipids)، هي عموماً بوليمرات (إذا صغيرة) مكوّنة من مونوميرات زيتية كارهة للماء، ومونوميرات قطبية حَلولَة بالماء. على سبيل المثال، الحموض الأمينية الطبيعية التسعة عشر التي تكوِّن البوليببتيدات (Polypeptides) أو البروتينات (Proteins)، تسعةٌ منها حموضٌ كارهة للماء، ومن ثم أكثر قابلية للانحلال في الزيوت والمذيبات القائمة على الكربون منها في الماء. وبالمثل، تمتلك الليبيدات التي تكوِّن أغشية الخلايا طبيعة ثنوية قطبية - كارهة للماء (Hydrophobic-polar) أو (*H-P*)، وهي تنتظم عموماً بأسلوب قِطَعيّ (Segmented) أو

(*) Dennis E. Discher, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Pennsylvania, Philadelphia, PA.

كتلي (Block) (مثل *HHH-PP*) وذلك أكثر مما هو الحال في الحموض الأمينية في البروتينات. يشار عموماً إلى هذا الترتيب التعاقبي أو الكتلي بالقول إنّه مزدوج الميول (Amphiphilic). ما ينبثق من هكذا عروض بسيطة لظاهرة الكره للماء في البيولوجيا الجزيئية هي هذه القوالب البسيطة لتشكيل بنى نانوية تحاكي البنى الحيوية عن طريق التجميع الذاتي المائي (Aqueous self-assembly).

سواء استحضر أحدهم المحاكاة التركيبية (Synthetic mimics) لمكوِّنات الخلية أو نظّر في كيفية عمل الخلية فإن للخصائص الفيزيائية الكيميائية الحاضرة الممتدة من علوم الطاقة (Energetics) إلى الاستقرار والمائعية (Fluidity) جميعها أدواراً مهمة. وتبعاً لوجهة نظر المرء، تنعكس هكذا خصائص انعكاساً كبيراً في الكيمياء المتطورة للنظام أو المكرّسة له. يعطي زحف (Crawling) خلية فوق ركيزة مثالاً على بعض من هذه القضايا. يبيِّن الشكل 1.21 مخططاً تقريبياً لخلية، محدَّدة كالعادة بغشاء حاصر ينتقل أثناء الزحف. تكوِّن التجمعات الخيطية للبروتينات الهيكل الخلوي وهي تجمعات لا تشاركية تخضع بثبات لبلمرة (Polymerization) وإزالة بلمرة (De-polymerization). تؤدي هذه الخييطات وضوحاً أدواراً مركزية في دفع الخلية إلى الأمام. الفرضية السائدة الشارحة لهكذا زحف توحي بأن بلمرة تفضيلية عند طرف الغشاء الأقرب لخييط (Filament) تصحح موضعياً التقلبات البراونية النانوية المقياس في غشاء الخلية الليّن.[1] باستثناء سيرورات البلمرة الحية هذه، فإن البنى الخُييطية وغشاء الخلية ذات الاستجابات الهيدروديناميكية القابلة للتوليف شبه الخلوية، هي الآن في متناول التركيب الصناعي. كما يتضِّح من بنيتي المذيل الدودي (Worm micelle) والحويصلة (Vesicle) البوليمرية الموصوفتين هنا.



الشكل 1.21 فكرة عن الأغشية البوليمرية التركيبية والقضبان: زحف الخلية. مخطَّط خلية مرسومة من صور خلية موسومة – أكتين (Actin) زاحفة فوق سطح لاصق (الشكل المدرج).

ينزاح من اليسار إلى اليمين كل من غشاء البلازما للخلية والغشاء النووي الداخلي (المزدوج) في فترة زمنية حوالى 1 min. في المقام الأول، تحدث الحركة إلى الأمام عن طريق بلمرة خييطات الأكتين القاسية المبينة انتقائياً كقضبان سوداء أو كمناطق رمادية كثيفة. البلمرة أسرع عند النهايات المنحازة (+) للخييطات. يمتد تثبيت النهايات المقابلة للخييطات عبر الغشاء مؤدياً إلى التصاق الخلية بالركيزة. بما أن الخييطات قاسية، تدفع بلمرة الخييط الغشاء إلى الأمام. ولأن غشاء الخلية متين، يمكن انتزاعه بعيداً عن الركيزة عند مؤخرة الخلية (من المرجع 14 بإذن من Elsevier science).

منذ أن عزل بنغهام Bangham أول مرة ليبيداً (دهن) وأعاد تركيبه في حويصلات أو ليبوزومات (Liposomes) في الستينيات من القرن الماضي،[2] حصل تقدم هائل سواء فيما يخص مُكاملَة الجزيئات الحيوية في الأغشية[3] أو في تغليف الجزيئات الحيوية التي تعمل داخل الحويصلات.[4] المرجعان المشار إليهما هما مجرد مرجعين تمثيليين، ولكن الأخير جدير بالذكر بوجه خاص لأنه يوضِّح انحباس بروتين التيوبولين (Tubulin) القابل للبلمرة من الهيكل الخليوي في حويصلات ليبيدية، ويظهر بوضوح أن العمل على الغشاء يمكن أن يُطبّق بواسطة أنيبيبات ميكروية (Microtubules) قاسية نسبياً. توضِّح الدراسة في مثل الخلية الزاحفة، التي نمذجها النظام في شكل بدائي، مرة أخرى التكامل المتآزر بين الخييطات (Filaments) والأغشية. ولكن هذه الأنظمة ليست متينة بحد ذاتها. غالباً ما تنفتح البروتينات المنقاة وتتجمع على مر الزمن، ويصبح العديد من الحويصلات الليبيدية راشحة (Leaky). في الوقت الذي تمتلك فيه الخلايا مسارات أيضية (Metabolic) لمعالجة هكذا مشاكل وشفاء نفسها بشكل فعّال، كذلك يجب على الأنظمة البوليمرية التركيبية بالكامل أن تمتلك مزايا المتانة إلى جانب البساطة. ما وراء الافتتان بالمحاكاة البنيوية، هكذا أهداف هي أيضاً محفَّزة بإمكانات هندسة خلايا اصطناعية تتحرك استجابة للمحرضات. تبدأ النتائج هنا مع أغشية بوليمرية وديدان بطرح أسئلة تخص المبادئ الفيزيائية الضرورية لأنظمة "حية" لينة وتركيبية. بالفعل، تفيد النتائج في تسليط الضوء على تساؤلات حول الحد الأدنى من الأسس الفيزيائية لمحاكاة وظائف الخلايا مثل الزحف.

جرى اصطناعياً منذ سبعينيات القرن الماضي تركيب بوليمرات *A-B* قِطَعيّة، أو بوليمرات مشتركة كتلية،[5] بدافع واحد هو استعمالها لتحقيق ربط جزيئي لعيّنة نقية من بوليمر *A* إلى عينة نقية أخرى مختلفة من بوليمر *B* وغير قابلة للامتزاج. تتطلب متابعة

معظم التطبيقات النموذجية مواد لاصقة ومذيبة. ومعروف، إجمالاً، أن البوليمرات المشتركة الكتلية النقية تنظم نفسها في أطوار ميكروية (Microphases) دورية كصفيفات من القضبان أو أكوام من الصفائح الصفيحية. تشترك البلورات السائلة ببعضها بعضاً من سلوك الطور نفسه. على أية حال، يعتمد تكوّن الأطوار الميكروية في حالة البوليمرات المشتركة الكتلية، أساساً، على كل من نسبة أطوال القطع *A* إلى *B*، وعلى الفروق الطاقية بين *A* متفاعلاً مع *A* مقابل *A* متفاعلاً مع *B*. على مقياس الطاقة الكتليّة النسبي، تكون التفاعلات المتبادلة الكارهة للماء–القطبية (*H-P*) التي تُوجِّه تكوُّن البنية في الماء قويةً، وإن كانت غير تشاركية. إنها بالتأكيد قوية بما يكفي لتوجيه تكوُّن البنية حتى في حالة جزيئات ذات وزن جزيئي صغير من بضعة مئات من الدالتونات (Daltons) أو أقل، كما هو الحال غالباً في البيولوجيا. بالعودة إلى تأثيرات الوزن الجزيئي لاحقاً، يشير تاريخ البوليمرات المشتركة الكتلية، حيث الأوزان الجزيئية آلافٌ من الدالتونات أو أكثر، إلى أنّ الأبحاث حول أنظمة بوليمرات مشتركة ممددة بمذيبات لم تبدأ جدياً إلاّ في تسعينيات القرن الماضي. ومن بين الاكتشافات المهمة كان تكوُّن جيوب أو حويصلات تحاكي الخلية (Cell-mimetic) في محلول مائي باستعمال بوليمرات مشتركة كتلية مختلفة مزدوجة الميول.[6] وجرى أيضاً وصف التجمعات (Aggregates) التي تشبه القضبان التي يشار إليها باسم مذيلات دودية (Worm micelles) وهي تشبه بعضاً من تجمعات البروتين الخطي التي عُثر عليها سواء خارج الخلايا (مثل ألياف الكولاجين (Collagen)) أو داخل الخلايا (مثل خييطات الهيكل الخليوي). سوف يغطي هذا الفصل هاتين المورفولوجيتين اللتين تُحاكيان الحياة (الشكل 2.21)، والمبادئ التي تقومان عليها، والتطبيقات التي يمكن تطويرها من حولهما.

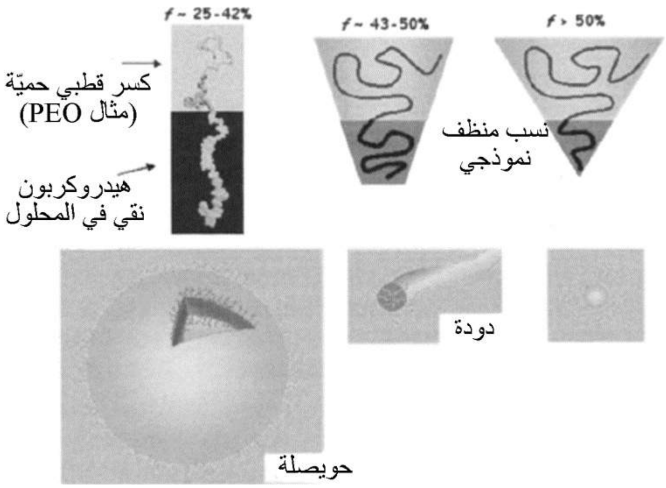
2.21 المذيلات الدودية والحويصلات انطلاقاً من بوليمرات مشتركة كتلية

Worm micelles and vesicles from block copolymers

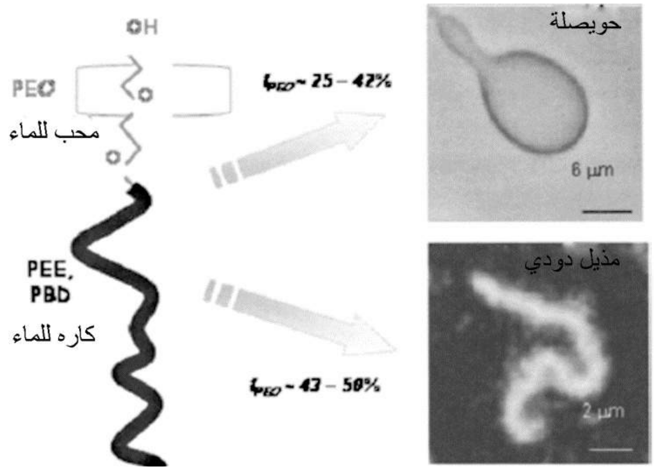
في حالة مزدوج ميول بسيط في محلول مائي، يُملي المتوسط الزمني للشكل الجزيئي (Time-average molecular shape) (الشكل 1.21)، أكان أسطوانة، أو إسفيناً، أو مخروطاً، المورفولوجيا التي ستتكوّن : أهي غشاء أم شبه قضيب أم شكلٌ كروي.[7] متوسط الشكل الجزيئي هذا هو ببساطة مجرد انعكاس لمتوسط الجزء القطبي (Average

polar fraction) f ، مع أنّه من الممكن أن يكون للمذيب ولمتغيرات أخرى تأثيرٌ أيضاً. وبعبارة أخرى، البوليمرات المشتركة الكتلية المزدوجة الميول التي تتجمع في مذيلات دودية وأغشية بوليمرية هي جزء من مورفولوجية المشهد في f. يوضِّح الشكل 3.12 البنية الهندسية الأساسية لقطعتين *P-H* من بوليمر مشترك ذي كتلتين الأولى غنية بالأكسجين، وقطبية هي أكسيد البولي إيثيلين (Polyethyleneoxide)، (وهو مكافئ للبولي إيثيلين غليكول (Polyethyleneglycol) والثانية هي كتلة كارهة للماء مبنية على الهيدروكربون (Hydrocarbon). تجب الإشارة إلى أن PEO غير أيوني وهو البوليمر المفضل على نطاق واسع في معالجات السطوح أو السطوح البينية المخصصة للمواد الحيوية لأنه يجعلها موادَّ أكثر توافقاً من الناحية الحيوية. ولكن، كما ستناقش لاحقاً في القسم 8، لا يجعل بوليمر PEO المواد خاملة حيوياً ومتوافقة فعلاً؛ بل يؤخر فقط التفاعلات الحيوية التي تميز ما يسمى عند الكائنات حية بالاستجابة للجسم الغريب بتأثير مواد اصطناعية أوكائنات حية ميكروية.[8]

بجعل نسبة جزء كتلة PEO f في المجال 25–42%، يؤدي عموماً البوليمر المشترك المجمل المضاف إلى الماء إلى تكوّن تلقائي لحويصلات أو بوليمرزومات (Polymersome). وكما هو مفهوم حالياً، تؤدي إماهة (Hydration) الـــ PEO (مثلاً، ترابط هيدروجيني لهيدروجينات الماء مع أكسيجينات الـــ PEO) إلى سحب ما يكفي من الماء لتوليد قوة تناضحية (Osmotic force) كافية، عندما تجتمع مع ثنائيات كتلية أخرى، لتحقيق التوازن مع الحجم الكاره للماء فيما يتبقى من السلسلة. ولكن، بزيادة ضئيلة نسبياً فقليل في جزء كتلة PEO إلى $f \approx 42–50\%$، تتعوّض إماهة PEO تعويضاً فائضاً وتتمدّد كالإسفنجة المنتفخة، وتحث انحناءً في التجميع، مولدة مذيلات دودية قضيبية الشكل. إنّ تكوّن التجمع موجَّهٌ بقوة بالوزن الجزيئي المرتفع نسبياً لقطعة الهيدروكربون في كلتا الحالتين. ينتج من ذلك قوة شد بينية، γ، تفصل النواة عن الـــ PEO وكذلك عن الطور المائي المُجمَل. متسقة مع آلية الفصل القوية في تشكيل التجميع، فقد بات واضحاً من قياسات المعالجة الميكروية على حويصلات منفردة أن قوة الشد البينية، γ، مستقلة عن الوزن الجزيئي، *MW*، إلى جانب استقلالها عن التغيرات الصغيرة نسبياً في كيمياء الهيدروكربون.[9]



الشكل 2.21 مخططات للأشكال الجزيئية التي تنشأ من إماهة السلاسل القطبية لمواد مزدوجة الميول. يكمن وراء هكذا أشكال تكوّن مختلف الأطوار المورفولوجية: حويصلات وديدان وكريات. تسود الحويصلات عندما يكون الجزء القطبي، f، لمعظم المواد البسيطة المزدوجة الميول ضمن المدى المحدد. أوكسيد البولي إيثيلين (PEO) هو سلسلة قطبية غير مؤينة نموذجية ذات محتوى أكسجيني مرتفع (الذرات الحمراء) يسهل الإماهة. تتفاعل القطع الهيدروكربونية من مزدوجات الميول مع بعضها البعض، موجِّهة التجميع ومستبعدة الماء لتكوين نواة كارهة للماء. رُسمت الحويصلة مع إزالة جزء صغير لإظهار سماكة النواة d النانوية المقياس. تتشكل المذيلات الدودية القضيبية الشكل عندما تُصنع القطع القطبية أطول قليلاً، بينما تتشكَّل الكريات مع قطع قطبية أكثر طولاً (من المرجع 14 بإذن من Elsevier Science).



الشكل 3.21 أغشية بوليمرية اصطناعية وديدان مصنوعة بالتجميع الذاتي لثنائيات كتلية قائمة على PEO في الماء. تعطى نسبة الجزء الوزني أو الحجمي لــ PEO الكتلي والمحب للماء

بالمقدار *f*. وتتكوّن الكتلة الكارهة للماء، الهيدروكربونية من البوليمر المشترك، التي دُرست منذ زمن، إما من PEE (بولي إيثيل إيثيلين) أو من مثيلها القابل للتشبيك البولي بوتاديئين PBD (poly butadiene)**. لاحظ أن ازدياداً في *f* بحوالى بضعة أجزاء في المئة يؤدي إلى مذيلات دودية بدلاً من حويصلات. وقد أظهر الـــ** Cryo-TEM **بالفعل أنّ المذيلات الدودية، المصنوعة من بوليمرات كتلية ذات وزن جزيئي** MW~ 4kDa**، لها نوى كارهة للماء قياسها** ~10 nm.

تظهر عموماً في مجهرية تباين الطور (Phase Contrast Microscopy-PCM)، بوليمرزومات عملاقة متنوعة الأشكال بقدر تنوع الحويصلات الليبيدية.[10] أشكال نجم البحر، والأنبوب، والإجاص (الشكل 3.21.أ)، وعقود اللآلئ هي جميعاً أشكال شهيرة، وتعكس في جزءٍ منها فهماً جيداً لعدم التوازن على مستوى مقياس الحويصلة بين عدد الجزيئات في إحدى وريقات (leaflet) غشاء ثنائي الطبقات مقابل العدد الموافق في الوريقة الأخرى. بعبارة أخرى، تظهر أغشيةُ هذه الحويصلات البوليمرية ثنائيةَ الطبقات، مع أن التقسيم الدقيق لمزدوجي الميول بين الوريقات وموقع المستوي الوسطي ليسا مفهومين أو مُسيطَر عليهما حتى الآن. مع ذلك، تثبتُ أيضاً الصور من مجهرية الانتقال الإلكتروني المبرد Cryo-Transmission Electron Microscopy (cryo–TEM) تناغماً مع طبقة مزدوجة، لأنها تظهر سماكة غشاء، *d*، لا تميل فقط إلى أن تكون أكبر بكثير من سماكة الطبقات المزدوجة الليبيدية ذات السماكة 3-4 nm، ولكنها أيضاً من السماكة بحيث لا يمكن لطبقة بوليمر مشترك واحدة أن تولدها بالكامل.[9]

ومع أنّ متوسطي الأشكال للبوليمرزومات يبدو مشابهاً لليبوزومات (Liposomes)، يجب أن يكون واضحاً أن مجال درجات الحرارة الذي يتوقع أن تكون البنى المزدوجة الميول عنده مستقرة (أي، 0°C – 100°C أو 273 K – 373 K) هو عموماً من الارتفاع بحيث يكفي لإثارة أنماط انحناء حراري أو حركة براونية انعطافية. في حين وُثّقت التموجات الغشائية توثيقاً واضحاً في الحويصلات الليبيدية،[12] وفي خلايا الدم البسيطة،[13] ولكنها في حدها الأدنى في أغشية الحويصلة البوليمرية. وكما سيبيّن أدناه، يتوقع أن تزداد مقاومة انحناء الغشاء بازدياد الوزن الجزيئي البوليمري عبر ازدياد سماكة الغشاء، *d*. سنبين أدناه أن خصائص إضافية، وخصوصاً استقرار الحويصلة والخصائص الهيدروديناميكية في المستوى، تتعلق تعلقاً قوياً وغير خطي بالوزن الجزيئي للبوليمرات المشتركة.

وكذلك جرى تصوير المذيلات الدودية المجمّعة بالمثل بأسلوب الإماهة والتمديد لهذه البوليمرات المشتركة غير الأيونية (مرة أخرى MW ~ 4 kg/mol). وأظهر وسم فَلوري (Fluorescent labeling) للنواة بواسطة ملون فلوري (Fluorophore) كاره للماء، ومحصور في حجرات ارتفاعها 1 µm ~ ديداناً تصل أطوالها إلى 30 µm . واظهر الوسم الديدان عالية المرونة وهي تلتوي ديناميكياً (انظر اللقطة في الشكل 3.21.ب). إن قطر هذه الديدان هو حوالى 10 nm أي أقل بكثير من الاستبانة البصرية التي تعطيها الأطوال الموجية الفلورية λ~500 nm. ومع ذلك، يُرى المحيط في الغالب جيداً لأنّ الديدان تكون جاسئة في مقاييس طول أصغر من طول التصلب المميِّز، p ، وهنا p~λ.[14] وهذا لا يشبه الدنا DNA[15] التي هي جاسئة على مقاييس طول حوالى 50 nm~ أو أقل، أي إنّ $p_{DNA} \ll \lambda$. و الدنا DNA هو أيضاً أكثر تعقيداً بكثير من حيث شحنته السالبة الكبيرة، وهيكله الحلزوني، والعديد من السمات الأخرى.

ومع أن لها قطراً مشابهاً لسماكة غشاء البوليمرزوم، d، تبدو الديناميكية البراونية للمذيلات الدودية أكثر وضوحاً مقارنة بالأغشية. يعطي تحليل الارتباط الذاتي للمسافة طرفاً إلى طرف للديدان ذات الأطوال الميكرونية أزمنة استرخاء من مرتبة الثواني. هي إذن تجمعات مائعة وضوحاً، كما سنشرحه بوجه أكمل أدناه في حالة البوليمرزومات، ولكن استقرار الديدان واضح بالقدر نفسه، وتظهر منسجمة تماماً مع قيمة γ المرتفعة التي تقود تشكّل الغشاء وتقف وراء استقرار البوليمرزومات. سوف تُناقش تجمعات الديدان غير المائعة والتجمعات الغشائية لاحقاً.

3.21 المذيب، الحجم، علم الطاقة والميوعة

Solvent, size, energetic, and fluidity

سواء في المحاليل المائية أو المذيبات العضوية (أي، الزيتية أو الكربونية) يجري التحكم بمورفولوجيا التجمعات، وكذلك ميوعتها واستقرارها بواسطة الوزن الجزيئي للسلسلة، وقوى الشد البينية، والتفاعلات الانتقائية مع جزء واحد مُفضّل مزدوج الميول.[16] مثلاً، تنفصل الليبيدات وتشكّل حويصلات في العديد من المحاليل المائية، ولكنها تفشل في فعل ذلك في مذيبات عمياء فيما يخص ازدواجية ميولها (مثل، الكلوروفورم: $CHCl_3$).

عموماً، تتعلق قابلية الانحلال أيضاً بالوزن الجزيئي للسلسلة، مما يوحي بإمكانية صنع ديدان وحويصلات جديدة من بوليمرات ضعيفة الكره للماء.

يمكن أن تختلف الليبيدات ومزدوجات الميول الصغيرة اختلافاً كبيراً في "رأس" زمرتها القطبية، ولكنها غالباً ما تحتوي على واحدة أو اثنتين من السلاسل الشديدة الكره للماء مكونة من وحدات متعدد إيثيلين $(–CH_2–CH_2–)_n$؛ حيث $n = 5–10$ في حالة الليبيدات الأكثر شيوعاً. ولكن هناك بعض السلاسل التي تظهر بشكل طبيعي في تراكيز منخفضة في أغشية معظم الأنواع الأكثر طولاً.[17] يُعطي التركيز الحرج للمذيلات C_{CMC} ~exp(- $n\varepsilon_h/k_BT$) قياساً بسيطاً لاستقرار الحويصلة. حيث يمثل k_BT الطاقة الحرارية، ويمثل ε_h طاقة التفاعل الفعلية للمونومير مع مجمل المحلول. تتكون تجمعات مثل الحويصلات فقط عندما تكون تراكيز عامل التوتر السطحي أعلى من C_{CMC}. في حالة زمر الإيثيلين عند درجة حرارة حيوية T_{biol} حوالى (300 K ~)، يكون $\varepsilon_h \approx$ 1-2kBT_{biol}(~4-8 pN nm) بحيث يتراوح C_{CMC} في المحاليل المائية لليبيدات ولمزدوجات الميول ذات الصلة من ميكرومولار (Micromolar) إلى بيكومولار (*P*icomolar)، أي، تكون التجمعات مستقرة في المحاليل العالية التمديد. معدلات تبادل مزدوج الميول بين التجمعات هي أيضاً متناسبة عموماً مع C_{CMC}، مع أزمنة تبادل مميزة للفوسفوليبيدات (Phospholipids) تقدر بالساعات. ينتج من مزدوجات الميول البوليمرية، ذات أوزان جزيئية كارهة للماء MW_h أعلى بمرتبة كِبَر أو أكثر من تلك التي توافق نموذجياً الليبيدات، إخماد حركي (Kinetic Quenching) وتجمعات مؤقتة الاستقرار. دفعت مفاعيل كهذه بعضَهم إلى استكشاف مذيبات مشتركة تنشط الأنظمة البوليمرية وتميعها (بتخفيض ε_h على سبيل المثال).[18]

1.3.21 الطاقة البينية وراء التجميع الذاتي

Interfacial energy underlies self-assembly

الكثير من استجابات التجمعات المجمعة ليست مبنية على قيمة n أو MW بل مبنية على أكثر المونوميرات البينية الكارهة للماء، عندما ترى هذه كلاً من كُسارات الزمر الرأسية ومجمل المحلول. بنتيجة ذلك، تمتلك المونوميرات البينية نموذجياً طاقات بينية $\varepsilon_I \leq \varepsilon_h$. ومن ثَم، على مقياس مساحة المونومير a (حوالى $0.5\,nm^2$ لليبيد في الماء)، تكون شدة قوة التوتر البيني الناشئة $\gamma \approx \varepsilon_I a^{-1}$ وهي بثبات أقل بكثير من

$70\ mN/m$~ بين الماء والهواء. تتوازن قوة التوتر هذه باصطفاف يشبه المائع[19] ويقترح سيرورات تكوين ديدان أو حويصلات إلى جانب أشباه الحويصلة، مثل الأشكال المتنوعة للخلايا،[10] وهي عادة ما تتأثر بقوى هيدروديناميكية النوع مثل القص الميكانيكي. مع ذلك، يتوقع أن تُبطّئ البوليمرات المتشابكة والزجاجية إعادة الترتيب الجانبي وفي المستوي للجزيئات (أي، تيارات الحمل والانتشار) وتعيق، من ثَمّ، الاستجابات المورفولوجية للحويصلات البوليمرية.

بالرغم من إمكانية حدوث تأثيرات تدفق خارج التوازن، فمن المتوقع أيضاً أن تقف قوةُ توازنٍ على المقياس الجزيئي وراء الاستقرار الأساسي على الأقل في حالة تجمع حويصلي منحنٍ، تماماً كحال المباني المقبَّبة حيث تتوازن قوى الإجهاد الداخلية لتتحدى الانهيار بتأثير الجاذبية. وهكذا، عوضاً عن الجاذبية، يُملي الضغط التناضحي (الحلولي) الناتج من غشاء الحويصلة نصف النفوذ حجمَ الحويصلة إلى الحد الذي يوتّر فعلياً غشاء الحويصلة.[20] بافتراض عدم وجود قوة توتر تناضحي وحويصلة كروية بسيطة ذات نصف قطر R، يؤدي التقوّس الموضعي إلى تفلطح جزيئي بسيط وتغير في السطح المعرّض Δa يتبع سماكة الغشاء d. تولّد التكلفة المرافقة $\gamma\Delta a$ طاقة تقوس موضعي تتناسب تقليدياً مع $1/R^2$.[21] يعطي التكامل على المساحة الكاملة للحويصلة $4\pi R^2$ طاقة تقوس كلية حوالى $F_C \sim \gamma d^2 4\pi R^2 \times 1/R^2$، وهي مستقلة عن قيمة R. من هذا المنظور، نجد أن حجم الحويصلة في محلول معطى يتعلق أقل بالترموديناميك وأكثر بجوانب عدم التوازن في سيرورة التكون.

بالإضافة إلى طاقة التقوس التقليدية أعلاه، تمتلك ثنائيات الطبقات الحويصلية، وكذلك الحويصلات المتعددة الصفائح الموجودة واحدة داخل الأخرى مثل بصلة، طاقة انفعال مماثلة لتلك التي نجدها في شريط مزدوج المعدن مثبّت بشكل مسطح أثناء تسخينه. يؤدي الانفعال الجانبي الذي ينشأ عن عدم تطابق عدد من الجزيئات في وريقة أو طبقة واحدة مع بقية الطبقات إلى مرونة فرق المساحة.[22] يؤدي انقلاب مزدوجي الميول من وريقة أحادية الطبقة إلى أخرى إلى استرخاء الانفعال. في الخلايا، تُحفِّزُ هذه السيرورةُ بروتينات نوعية تسمى فليباز "*flipases*"[23] تسلط الضوء على تكلفة نقل الجزء المحب للماء لمزدوج ميول عبر غشاء نواة كارهة للماء. ولكن البوليمرات الاصطناعية هي متعددة التشتت في الأوزان الجزيئية، ويكون، من ثَمّ، جزءٌ صغيرٌ من سلاسل أقل حباً للماء أكثرَ عرضةً للانقلاب.[24]

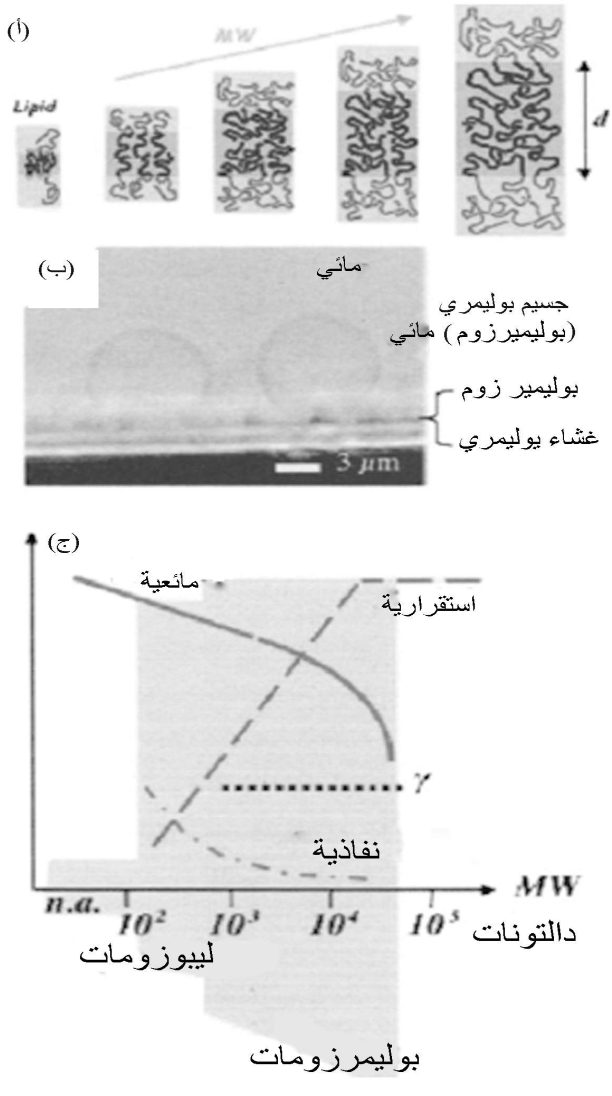
4.21 البوليمرزومات من البوليمرات المشتركة في محلول مائي

Polymersomes from block copolymers in aqueous solution

لقد جرى صنع حويصلات بوليمرية مشتركة ثنائية الكتلة في محاليل مائية ودراستها وذلك بناء على سنوات عدّة من الخبرة في تصنيع الحويصلات الليبيدية أو الليبوزومات وتوصيفها. يمثل الحفاظ على استقرار انثناء البروتينات سواء تلك المغلفة داخل الحويصلات، أو تلك المرتبطة بالسطح لأغراض استهداف الخلية دافعاً عملياً مهماً. تستعمل أنواع الحويصلات البوليمرية المدروسة لاحقاً بوليمرات مشتركة ذات متوسط وزن جزيئي أكبر بحوالى مئة ضعف من متوسط الوزن الجزيئي لليبيدات بالإضافة إلى توزيع للوزن الجزيئي أعرض بكثير.

البيبتيد المحتوي على مزدوج الميول PS_{40} -poly $\left(\text{isocyano-L-alanine-L-alanine}\right)_m$ هو مثال مبكّر عن بوليمر ثنائي الكتلة يتجمع مباشرة تحت شروط مائية بدون مذيب.[25] إنه نصف تركيبي (Semi-synthetic) بمعنى أنه يحتوي كُسارات (Moieties) ببتيد الألانين L-alanine الموجودة في الطبيعة. ومع أننا سنتوسع لاحقاً في تصميم هذا البيبتيد البوليمري، لكن من المهم أن نشير هنا إلى أن التطبيقات الطبية الحيوية لبوليمرات مشتركة كهذه محدودة على الأرجح بسبب حقيقة أن متعددات البيبتيدات تميل لأن تكون أكثر توليداً للمناعة بكثير من البوليمرات التركيبية البحتة. مع ذلك، في ظل ظروف حمضية قليلاً وعند $m = 10$ (ولكن ليس $m = 20$ أو $m = 30$)، لوحظت قواقع حويصلية منهارة ذات قطر من عشرات ومئات النانومترات موجودة في آن واحد مع خييطات على شكل قضبان، بالإضافة إلى لولبيات فائقة كيرالية (Chiral superhelices).

باستعمال بوليمرات مشتركة تركيبية ثنائية الكتلة من PEO-بولي بوتاديئين PEO_m-PBD_n (الشكل 3.21.أ) والشبيه المهدرج PEO - بولي إثيلين PEO_m-PEE_n جرى صنع حويصلات أكثر وحدانية مورفولوجياً ووحيدة الصفيحة يشار إليها باسم "بوليمرزومات" تحت شروط مائية متنوعة.[26] يبيِّن الشكل 4.21.أ كيف تتولد بوليمرزومات تلقائياً عند إضافة ماء إلى غشاء صفائحي بسماكة بضعة ميكرونات. وكذلك يولِّد أيضاً حقن محاليل كلوروفورم من بوليمر مشترك في الماء حويصلات، وتمكن إزالة محلول الكلوروفورم المخفف بواسطة الديلزة (Dialysis). تشير الدراسات الكمية الأولية لتغليف مواد منحلة قليلة وبروتين إلى كفاءات تمكن مقارنتها بالليبوزومات وتقترح الإمكانيات لأنظمة حويصلة جديدة للتحرير المُتحكّم به قائمة على البوليمر.



الشكل 4.21 مخطط بنية غشاء بوليمرزومي، وتكوّن حويصلة، والميول الجوهرية لخصائص الغشاء. (أ) مخطط لسلسلة من الأغشية البوليمرزومية (زائد ليبيد) مصنوعة من بوليمرات مشتركة ذات أوزان جزيئية متزايدة. سماكة النواة الكارهة للماء هي *d*. (ب) مثل الليبوزومات، يمكن تكوين حويصلات البوليمر المشترك الثنائية الكتلة بإماهة غشاء من بوليمر مشترك مجفف ورقيق. يمكن للمحاليل المائية أن تتغير من محلول فوسفات صادٍ ملحي إلى 1 M سكروز أو ماء مقطر. (ج) رسم تخطيطي لخصائص غشاء بدلالة الوزن الجزيئي لمزدوج الميول على أساس قياسات حويصلة وحيدة وتتراوح من ليبوزومات إلى بوليمرزومات، وترمز n.a. إلى أنظمة لا تجمّعية (Non-aggregating). وتُصنع عادة الليبوزومات والحويصلات ذات الصلة

من مزدوجات ميول ذات أوزان جزيئية أقل من 1 kDa؛ يمكن صنع البوليمرزومات في محلول مائي مع مزدوجات ميول أكبر. قد تعزى الصعوبات عند الأوزان الجزيئة العالية إلى التناقص السريع في الميوعة المرتبطة بالسلاسل المتشابكة. على الأقل، بالنسبة إلى فصل الثنائيات الكتلية، تزداد سماكة الغشاء مع الوزن الجزيئي وتجعل نفاذية البوليمرزومات تتناقص. يزداد أيضاً الاستقرار مع عدد من التدابير، ولكن فقط إلى الحد الذي تحدّده قوة الشد البينية التي نشأت

استناداً إلى الأمثلة المذكورة أعلاه وأكثر أدناه، يجب العودة إلى القاعدة الموحّدة للبوليمرزومات في الماء، وهي النسبة الشبيهة بالفوسفوليبيد أي نسبة الكاره للماء إلى إجمالي الكتلة: $f_{hydrophilic} \approx 33\% \pm 10\%$[9,11]. من المفترض أن يعكس الجزيء ذو الشكل الأسطواني غير المتناظر في حالة $f_{hydrophilic} < 50\%$ قابلية الإماهة لموازنة الجزء الكاره للماء والكبير إلى حد غير متناسب. يمكن توقّع أن تكوّن الجزيئات في حالة $f_{hydrophilic} > 45{-}50\%$ مذيلات، في حين يُتوقع أن تكوّن الجزيئات في حالة $f_{hydrophilic} < 20 - 25\%$ بنى ميكروية مقلوبة. لم يجرِ تفحّص حساسيات هذه القواعد لكيمياء السلاسل والوزن الجزيئي تفحصاً كاملاً. علاوة على ذلك، بينت صور Cryo-TEM لحويصلات قياسها 100-200 nm ازدياد غشاء النوى مع ازدياد الوزن الجزيئي من $d \approx 8\,nm$ إلى $21\,nm$.[9] للأغشية الليبيدية مدى محدود أكثر بين $d \approx 3\,nm$ و $5\,nm$ (نجد مقارنة في الشكل 4.21.أ)، وهذا متوافق وضوحاً مع العديد من البروتينات ذات الغشاء الكامل في الخلايا. لذلك تعطي الأغشية البوليمرزومية فرصة جديدة لدراسة خصائص الغشاء بصفتها تابعة لسماكة الغشاء d (أو للوزن الجزيئي MW).

1.4.21 خصائص البوليمرزومات المتعلقة بالوزن الجزيئي MW

MW-dependent properties of polymersomes

لوحظ احتفاظ بمغلِّفات (Encapsulants) (من الديكستران (Dextrans) إلى السكروز إلى السائل الفيزيولوجي المالح) على مدى فترات من عدة أشهر في حالة بوليمرزومات (جسيمات بوليمرية) $\sim 100\,nm$ محضرة بتقنيات بثق (Extrusion) أشباه– ليبوزومات، وكذلك في حالة حويصلات عملاقة $\sim 10\,\mu m$ (الشكل 4.21.ب). تتيح الأخيرة إجراء توصيف مفصل بأساليب تعامل ميكروية لحويصلة وحيدة كما هو ملخص في الشكل 4.21.ج. تدل الانتشارية (Diffusivity) الجانبية واللزوجة الظاهرية

للغشاء،[11,27,28] على أن ميوعة الغشاء (مختلفة عن "القلاب") تتناقص مع ازدياد الوزن الجزيئي. علاوة على ذلك، تكون التناقصات أكثر درامية عندما تكون السلاسل طويلة بما يكفي لتتشابك. تظهر قياسات مرونة المساحة للمقدار γ ($\approx 25\, mN/m$) مستقلة عن الوزن الجزيئي، وتشير إلى أن المعارضة لتمدد السطح البيني تُفْرَض بواسطة كيمياء البوليمر والمذيب وحدهما. يزداد الاستقرار الكهربائي الميكانيكي مع ازدياد سماكة الغشاء إلى حين بلوغ حد يعكس وصول γ إلى 10 volts تقريباً.[11] تتمزق الأغشية الفوسفوليبيدية عند حد أقل بكثير من هذا، وذلك يعود ببساطة إلى أنّ صغر سماكتها d يجعلها أكثر عرضة للتقلبات والعيوب. بغية تجاوز حد السطح البيني هذا لأي سيرورة تجميع ذاتي، يجب إدخال تفاعلات إضافية مثل التشبيك التصالبي التشاركي داخل الأغشية،[29] – وهي فكرة معترف بها منذ زمن طويل[30] ولكنها نادراً ما نفذت حتى في حالة ليبوزومات صغيرة.[31] لقد جرى قياس تغلغل (Permeation) الماء خلال أغشية البوليمرزوم، وقد أظهر، مقارنةً بأغشية الفوسفوليبيد، معدلَ نقلٍ منخفضاً انخفاضاً ملحوظاً، وهو ما يتسق مع القياسات المبكرة في حالة الليبوزومات التي أجراها بنغهام على سلسلة ضيقة الوزن الجزيئي من الليبيدات.[2] ما يظهر أكثر إيحاءاً من الدراسات حتى الآن هو أن الأغشية الحيوية قد جرت أَمثلتها بهدف الاستقرار أقل مما جرت أمثلتها بهدف الميوعة. في هذا السياق، يبدو الكوليستيرول مكوّناً مثيراً للاهتمام في أغشية الخلية لأنه في الوقت نفسه يقسِّي ويميع.[10]

2.4.21 حويصلات من بوليمرات متعددة الكتل، أو كتل قابلة للتحلل الحيوي

Vesicles from muliblock copolymers or bio-degradable blocks

يبدو أنّ عدة بوليمرات مشتركة ثلاثية الكتلة تندرج ضمن فئة أسلاف البوليمرزومات، وتقدِّم الاختلافاتُ في خصائص الغشاء رؤىً مهمة. على الأقل، تعطي واحدة من ثلاثيات الكتلة التجارية المعروفة باسم بلورونيك "Pluronic" ($PEO_5 - PPO_{68} - PEO_5$)، وذات الكتلة الوسطية الكبيرة نسبياً من بوليمر بولي أوكسيد البروبيلين (PPO)، حويصلات صغيرة في الماء ذات أغشية رقيقة نسبياً سماكتها d = 3 – 5 nm واستقراراً يدوم لعدة ساعات فقط.[32] تعكس نتائج كهذه على الأرجح كره الكتلة الوسطى PPO الضعيف للماء والتوضع في السطح البيني لأكسيجينات الكتلة الوسطى. بالفعل، يبيِّن تفريق الأوكسجين إلى كسر فعّال مُحب للماء، أنّ قيمة $f_{hydrophilic}$ الموافقة لمزدوج الميول الفائق المكوّن للحويصلات تقع في مجال القيمة الموافقة

لليبيدات. وهناك ثلاثية كتلة أخرى مكوِّنة للحويصلات قيمة $f_{hydrophilic}$ التي توافقها شبيهة بالليبيدات ($\approx 40\%$) وهي تتألف من كتلة وسطى كارهة للماء من بوليمر بولي(ثنائي ميثيل سيلوكسان (PDMS)) وكتلتين قابلتين للانحلال في الماء من بوليمر بولي (2 - ميثيل أوكسازولين (PMOXA)) تنتهيان بزمرتي ميتاكريلات قابلتين للتشبيك.[33] التشتت البوليمري في الوزن الجزيئي هو خاصية جوهرية في جميع البوليمرات الاصطناعية، وهو بوجه خاص واسع في حالة هذا البوليمر المشترك، مما يدل على أن التشتت البوليمري لا يمثل قيداً شديداً على تكوّن الحويصلات. وأخيراً، إنّ أوّل مثال على بوليمر مشترك مكوِّن للحويصلات، خماسي الكتلة مؤلف من PEO ومن بولي سيلان،[34] مثيرٌ للاهتمام، وذلك مع أنّ المجهرية الإلكترونية توحي بكثير من عدم الاكتمال وبقواقع منهارة.

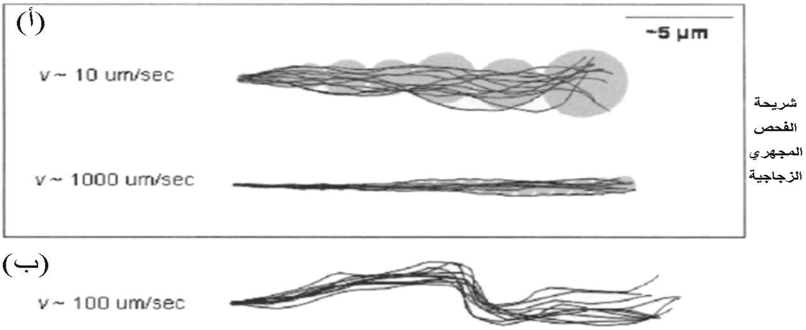
إنّ زيادة وظيفية البوليمرات المشتركة الكتلية المتجمعة ذاتياً تكمن وضوحاً في تصاميم الأنظمة البوليمرزومية الناشئة. وهذا يشمل البوليمرات المشتركة ذات النسب الملائمة من (PEO-PPS) حيث ترمز PPS إلى بولي(بروبيلين سلفيد) وتكون كتل PPS عرضة من حيث المبدأ للتفكك المؤكسد.[35] من المعروف أن البوليمرات المشتركة الكتلية من (PEO- بولي لاكتيد(PLA)) ذات الحجم الكبير من مرتبة الكيلودالتون تصنع مذيلات[36] وأنّها ذات أهمية كبيرة لأن البولي لاكتيد عرضة للتفكك المائي الحيوي (Hydrolytic biodegradation)، وهي خاصيةٌ استُغِلّت على نطاق واسع في مجال العقاقير ذات التحرّر المُتحكَّم به (Controlled release).[37] وعليه، يبدو أنّه بالإمكان إنجاز حويصلات قابلة للتحلل حيوياً للاستعمال في التحرير المُتحكَّم به للمغلِّفات (Encapsulants)، وتشير النتائج الأولية إلى أنّ هذا أمر ممكن بالفعل إذا كانت قيمة $f_{hydrophilic}$ مشابهة لحالة الليبيدات.[6]

5.21 توليف الجساءة والاستقرار في حالة الديدان والأغشية

Stiffness and stability tuning of worms and membranes

تُظهر المذيلات الدودية تحت شروط مجال متدفق بدلاً من شروط راكدة، أنّها تستجيب بطريقة تتفق تقريباً مع النظرية الحالية للبوليمرات تحت التدفق.[38] عالقة في بعض الأحيان عند نقطة وحيدة على غطاء شريحة الفحص الزجاجية (Coverslip)، يتزايد تمدّد الديدان تحت تدفق عالٍ، ويكون حيّز تكوّنها الحراري دائماً أضيق بالقرب من نقطة الالتصاق (الشكل 5.21.أ). تشير الملاحظة البسيطة فضلاً عن التحليلات الدقيقة لأنماط التقلّب[14] في ظل ظروف راكدة، إلى طول ثبات أو ديمومة، p، دون الميكرون بما يتوافق

مع التقديرات من تبعثر النترون.[39] إنّ حقيقة كون الديدان بحد ذاتها مائعة وأنّ التدفق المفروض يجب أن ينزلق بدلاً من أن يعلق بصفته شرطاً حدّياً (Boundary condition) لا تظهر واضحةً في هذه الاستجابات. ولكن، من الواضح أن الديدان يمكن أن تصمد أمام حقول تدفق عالية جداً يمكن أن تُقدَّر بأنها ستفرض قوى توتر أصغر من 1 mN/m. يضع هذا حداً أدنى على قيمة γ التي تحفظ الديدان متماسكة.



الشكل 5.21 مذيلات دودية عالقة في نقطة تحت تدفق. (أ) الأغلفة البوقية المتكيفة معروضة بديدان غير متشابكة. متوسط سرعة التدفق مُبيّن؛ السرعات العالية تُضيّق الأبواق. عدم تشظّي الدودة تحت تدفقات كهذه متوافق مع الأنظمة المترافقة بقوة. (ب) غلاف متشكل لدودة متشابكة تحت تدفق. لاحظ ديمومة الانحناء التي تقاوم الاستقامة تحت التدفق (من المرجع 14 بإذن من Elsevier Science).

تسمح الروابط المزدوجة في كتلة PBD الكارهة للماء بإدخال التشبيك التصالبي عن طريق البلمرة بالجذر الحر في محلول إلى داخل نوى الدودة.[40] يمكن حتى بذلك جعل الديدان أكثر استقراراً وصلابة، مُحاكية سلسلة بوليمرية تشاركية تقليدية، ولكن عند مقياس وسطي (Mesoscopic). غالباً ما تظهر ديدان كهذه متشابكة ملتويةً (الشكل 5.21.ب). يقع هذا ببساطة لأن البلمرة داخل النواة تحصل أثناء انحناء الدودة في المحلول. عندما تعلق في نقطة ما وتُعايَن ضمن تدفق، تتمايل ديدان متشابكة بالكامل كهذه وتدور حول نقطة التعليق، مع عدم بقاء أي انحناء مثبتاً بدون تأثّر تقريباً بقوى الإجهاد المفروضة بالتدفق.

يقع نوعا الديدان المائعة والمتشابكة، على طرفي نقيض عند نهايتي مقياس متدرج مستمر للجساءة الذي يمكن تحقيقه مخبرياً بمزج بوليمر مشترك مشبع PEE مع بوليمر مشترك PBD قابل للتشبيك. عُرِضَ هذان النوعان من البوليمرات المشتركة مع أغشية قابلة للمزج بالكامل، وجرى بنجاح أيضاً تشبيك بوليمر PBD لإعطاء مجال بالقدر

نفسه من الاتساع للاستقرار والجساءة.[41] في حالة الديدان والأغشية المصنوعة من بوليمرات مشتركة ذات أوزان جزيئية متماثلة، يظهر تخلُّل (Percolation) مثير للاهتمام للجساءة (p مثلاً) عند كسور مولية صغيرة نسبياً لبوليمر PBD ‏(~20%). في حالة الديدان، يمثل ذلك انتقالاً شبه أحادي الأبعاد، من مائع إلى صلب مع إمكانيات ديناميكية مهمة للديدان الممزوجة عند نقطة الانتقال (Transition point) أو بقربها. في حالة الأغشية البوليمرية المشتركة، تبيّن أن الاستقرار تحت التخلُّل هو حتى أدنى منه في الأغشية المتشابكة، مما يشرح لماذا لم يلقَ تشبيك الليبيدات القابلة للبلمرة إلا نجاحاً محدوداً جداً.[31] أظهرت الحويصلات العملاقة التامة التشبيك استقراراً في الكلوروفورم، ويمكن حتى إزالة التميُّه وإعادة التميُّه مثل بالونات ميكروية بدون أن يتمزّق غشاء النواة الذي سماكته ~9 nm؛ تدل النتائج على أن الأغشية التي مساحتها عدة ميكرونات مربعة خالية من العيوب. على الأقل، تعطي نتائج التشبيك المتنوعة رؤى عامة عن التشبيك التشاركي داخل البنى النانوية المجمعة ذاتياً.

6.21 الحويصلات في الصناعة Vesicles in industry

ربما كان تطور الحويصلات الأبرز في مجال مستحضرات التجميل والصناعات الدوائية مع تقدم متوقع في هذه الأخيرة بناءً على سنوات من الاختبارات المرحلية والموافقات الحكومية. مع ذلك، تغلّبت كلٌّ من الليبوزومات المُنسلّة أوالتقليدية المحملة بعوامل مضادة للسرطان على عقبات التكلفة المرتفعة، والإنتاج الكمي، والتعقيم، والاستقرار، وبرهنت فوق ذلك على فعالية سريرية.[42] في حالة التطبيقات الموضعية أو مستحضرات التجميل، ربما تكون النوفازومات (Novasomes) أحدث تجسيد متعدد الصفائح للنيوزومات (Niosomes) التركيبية التي سبقتها، وقد نُقل أنّ لها قابلية التشغيل التي هي لعديد من الاستحلابات البسيطة (Emulsifications).[43] يمكن أن يمتد تشغيل البوليمرات وثورة المواد في القرن العشرين إلى المغلفات الحويصلية (Vesicle encapsulators) المستقبلية.

7.21 مفاعيل بوليمرية متبادلة إضافية وقواقع مجوفة أخرى

Additional polymer interactions and other hollow shells

تتكون معظم الليبوزومات من مزدوجات ميول مشحونة، أو نموذجياً اثنانية الشحنة مثل الفوسفاتيديلكولين Phosphatidylcholines التي ربما تضيف تفاعلاً متبادلاً لتزاوج الشحنة المضادة إلى قوة توتر السطح البيني، γ. تظهر الحويصلات المصنوعة

من عوامل تخفيض التوتر السطحي (Surfactants)، ولها شحنة مُعوِّضة مثل الأحماض الدهنية ذات درجة الحموضة (pH)[41] المولَّفة أو عوامل تخفيض التوتر السطحي الكاتيونية والأنيونية[45]، استثنائية في اعتمادها الكبير على الكهرباء الساكنة. ولكن، قد لا يكون طور الحويصلة لهذه الأنظمة منطقة كبيرة في مخطط طور مناسب ذي محور للقوة الأيونية وآخر لدرجة الحموضة (pH) مضافين بصفتهما متغيرين مستقلين. البوليمرات المشتركة الثنائية الكتلة (Diblock) من البولي إيثيل إيثيلين والبولي ستايرين حمض السلفونيك (PEE-PSSH)، هي المرشحة الأولى لدراسة آثار البوليمرات الكهروليتية المتعددة (Polyelectrolyte)،[46] ولكن من الممكن تصور العديد من البوليمرات المشتركة الكتلية المشحونة والمزائج الإضافية. فمثلاً يمكن لقواقع مقولبة لبوليمرات كهروليتية طبقية،[47] أن تكون مصدر إلهام لتصاميم حويصلية جديدة.

وما تزال أيضاً تأثيرات مرونة السلسلة في الأغشية الحويصلية غير واضحة حتى الآن. في الأطوار الصفائحية للبوليمرات المشتركة الكتلية، تميل السلاسل إلى أن تكون معصورة جانبياً وممتدة فعلياً بقوة توتر السطح البيني. تمتلك البوليمرات أيضاً، محوراً رئيسياً لحظياً (مثل أي جزيء بلّوري) ويميل التوضيب ليجعل المحاور المتجاورة تصطف. يعطي كل تأثير تحجيماً كَسورياً (Fractal scaling) قدره $d \sim MW^b$ ، حيث b تساوي $b = 0.5 - 0.66$؛[9] في حالة البوليمرات القضبانية الشكل لدينا $b = 1$. استعملت إحدى البوليمرات الثنائية الكتلة ذات الأهمية[48] مونوميرات حلقية صلبة من الفينيل كينولين (Phenylquinoline) لصنع بوليمر مشترك قضيب – ملف مع البولي ستايرين PS (على وجه الخصوص PS_{300}-PPQ_{50}) الذي يعطي قواقع منهارة أحادية الطبقة (بدلاً من طبقة ثنائية أو أغشية متداخلة) عندما يترسب من المذيب. إحدى السمات المثيرة للاهتمام في هذا النظام هي إقران الضيائية الضوئية الجديد في حالة البولي فينيل كينولين الذي ينشأ بأسلوب خاص بالتجمعات. بصورة أعم، يوحي هذا البوليمر الثنائي الكتلة بإمكانية تكوين الحويصلة من سلاسل جاسئة قضيبيّة الشكل، على الرغم من وجود صعوبة واحدة، قد تكون متوقعة في حالة كتل طويلة جاسئة كارهة للماء، ألا وهي عدم قابلية ورقة غشائية على الانحناء وإغلاق حوافها، وذلك في جميع الحالات باستثناء أكبر الحويصلات العملاقة.

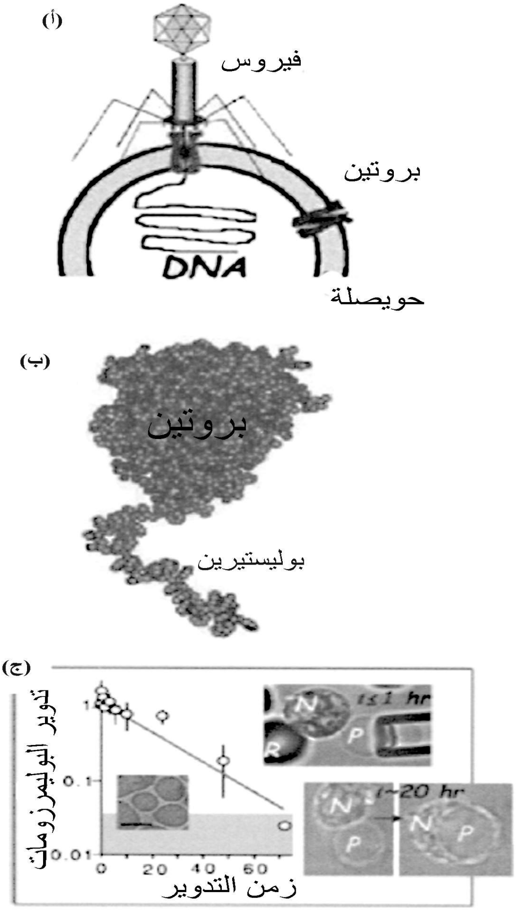
وأخيراً، إنّ محاكاة بنى الخيط في الخلية المعقدة في الشكل 2.21 بديدان تركيبية محتواة داخل أغشية بوليمرية مشتركة ليست بالصعوبة التي قد تبدو عليها. تبين أعمال

بازغة بسرعة أن مزائج من بوليمرات مشتركة موضحة في الشكل 1.21 مع قيم f عريضة ملائمة يمكن أن تنفصل طورياً إلى بنى خيبط في كيس ذات تشابه بدائي مع لقطات (Snapshots) في الشكل 2.21. تكمن العديد من الفرص المستقبلية في الكيمياء التركيبية في جعل فصل طور الديدان من الحويصلات أعظمياً، وذلك مثلاً، عن طريق صنع كتل كارهة للماء غير متوافقة بشكل كبير وقيم مختلفة جداً للمقدار γ : يمكن فصل ديدان قائمة على الهيدروكربون على أن تُستَوعَب داخل أغشية قائمة على الفلوروكربون (Fluorocarbon). تكمن تحديات أكثر صعوبة بكثير في اتجاه تكوين ديدان بوليمرية مشتركة حية تتَجمع تفضيلياً في آن واحد، ويمكنها من ثَمّ أن تدفع الغشاء إلى الأمام. في سياق القسم 3، هناك حاجة في تكوين دودة تمتلك قيمة C_{CMC} عند إحدى طرفيها وقيمة أخرى C'_{CMC} مختلفة في الطرف الآخر. ولكن، هذا هو جوهر المبدأ الرئيسي للبوليمرات الحيوية الذي يقف وراء زحف الخلية في الشكل 2.21. باستعمال آليات الحمولة والاستهداف التي ستناقش في القسم التالي، يمكن أن يتخيل المرء (إذا لم تكن قد تحققت بعد) حويصلة قابلة للانحلال من PEO–PLA تزحف في الجسم بواسطة بلمرة دودية من أجل تحرير حمولة دوائية في الموقع المطلوب مثل ورم أو آفة تصلب في الشرايين. وقد يكون مجدياً على حد سواء النظر في التطبيقات البيئية مثل التخلص من السموم الحيوية والعديد من التطبيقات الأخرى.

8.21 السطوح البينية مع البنى والوظائف الحيوية

Interfacing biological structures and functions

في نتيجة مفاجئة نوعاً ما، جرى إقحام بروتينات غشاء كاملة بارتفاع 3-5 nm في أغشية PDMS – PMOXA $(d \approx 10nm)$ إقحاماً متوافقاً.[49] هناك على الأقل ملمحان اثنان من ملامح الأغشية البوليمرية يسهلان امتزاج البروتين : (أ) يمكن ضغط السلاسل البوليمرية بشكل كبير، (ب) يتيح التشتت البوليمري للسلاسل الصغيرة أن تنفصل حول بروتين الغشاء. يمكن للبروتينات القنوية المُقحمة أن تتعلق بشكل فعّال مع الفيروسات وتسهل نقل الحمولة من الدنا الفيروسي (viral DNA) إلى داخل الحويصلة البوليمرية (الشكل 6.21أ).[51] بالطبع، يبدو مهماً استكشاف عملية توصيل الدنا DNA بشرط إقحام آليات التحرير. من منظور أساسي أيضاً، يمكن استعمال الخصائص المميزة التناضحية والتمزقية الموسعة للحويصلات البوليمرية لتأكيد تقديرات الضغوط الداخلية التي يؤثر فيها الحمض النووي المغلف.



الشكل 6.21 الأنظمة البوليمرية مزدوجة الميول في توافق بيني مع علم الحياة. (أ) تحميل بمساعدة فيروس لحويصلة بوليمر مشترك ثلاثي الكتلة يحتوي على بروتين قنوي طبيعي في غشائه؛ في حالة الليبوزومات، راجعْ لمبرت وزملائه.[55] (ب) هجين بروتين – بوليمر مزدوج الميول يتجمع في محلول THFاماء داخل مذيلات تشبه القضيب. (ج) دراسة التوافق الحيوي لبوليمرزومات قائمة على PEO.[6,54] يدل الاضمحلال الأسي في تدوير البوليمرزومات في نموذج جرذ على أن نصف عمر التدوير قابل للمقارنة مع الأزمنة الموجودة في الليبوزومات الانسلالية.[42] الشكل المدرج تحت الرسم البياني هو صورة cryo-TEM لبوليمرزومات من $\sim 100\, nm$. تبيِّن الصورتان الميكرويتان البصريتان إلى اليمين بوليمرزومات عملاقة، P ، موضوعة على تماس مع خلية بَلْعَمية، N بواسطة مَمَصّ ميكروي (بقطر $5\,\mu m$). يشير R إلى خلية دم حمراء. جرى احتضان سابق للحويصلات في البلازما على مدى الأزمنة المحدّدة وفقط بعد مرور عشرات الساعات جرى ابتلاع البوليمرزومات بخلايا بلعمية (من المرجع 6، بإذن من الرابطة الأمريكية لتقدم العلوم).

مع تمديد عملهم على البوليمرات المشتركة الكتلية المحتوية على ثنائي البيبتيد أعلاه، ربط نولت وزملاؤه ربطاً تشاركياً سلسلة PS_{40} إلى بروتين نشط أنزيمياً، وقابل للانحلال في الماء ذي وزن جزيئي $MW = 40\,kDa$ $(f_{hydrophilic} \sim 50\%)$ (الشكل 6.21.ب). في المحلول، ولّد المُرافق مذيلات دودية–الشكل.[52] للحصول على صفائح أو حويصلات، قد يتطلب ذلك سلاسل PS أطول. مع ذلك، تكمن الفكرة العامة وضوحاً في الحصول على سقالات متعددة الأنزيم يمرر فيها الأنزيم A مُنتَجه إلى الأنزيم B المجاور وهلمّ جرا، متعاونة في سلسلة أيضية موضعية. التركيب الضوئي وتمديد البولي بيبتيد بواسطة الريبوزومات هما تفاعلان من بين العديد من التفاعلات التي تستغل التجاور الأنزيمي. يمكن أيضاً تطوير خلية تركيبية تتحسس بيئتها وتفعل فيها أنزيمياً، مثلما يفعل غشاء حيوي من غليكوكاليكس (gylcocalyx)،[10] حول مزدوجات الميول الفائقة الهجينة حيوياً هذه.

في وسط حيوي أكثر تعقيداً، تبدي البوليمرزومات أيضاً وعداً أولياً. أدى حقن بوليمرزومات PEO-PEE بطول ~100 nm[53] في الدورة الدموية لجرذان إلى نتائج (الشكل 6.21.ج) مشابهة جداً لتلك الموافقة لليبوزومات الانسلالية (Stealth liposomes) التي تدور ما يقارب من 15 إلى 20 ساعة وتنتهي مبتلعة في خلايا "بلعمية" (Phagocytic) في الكبد والطحال.[42] ساعدت دراسات (أنبوب اختبار) متوازية، تتطلب حضانة مسبقة في بلازما دموية خالية من الخلايا (الصورة المدرجة في الشكل 4.21.ج)، في الكشف عن آلية الإزالة المؤخّرة الشبيهة بالليبوزومات حيث يتراكم بروتين البلازما تراكماً بطيئاً على غشاء البوليمرزوم،[54] ويتوسط في نهاية المطاف التصاق الخلية. توفّر فرشاة بوليمر PEO تأخيراً فعّالاً لهذه السيرورة وتعمل من ثَمّ إلى حدّ ما مثل غشاء حيوي غليكوكاليكس. تسلط النتائج الضوء على ما تعدُ به البوليمرزوماتُ الطبَّ الحيوي وتطرح التساؤل، ماذا ينتظر من مجالات جديدة؟

9.21 موجز Summary

مع الاستكشاف المتزايد والتطور في أنظمة التجميع البوليمرية، هناك هدف واحد كامن هو التوسع حول خصائص أنظمة الخلية الطبيعية التي تطورت عبر دهور وتوضيحها. ولقد بات واضحاً، على سبيل المثال، أنه تمكن بأمانة مُحاكاة العديد من سيرورات الأغشية الحيوية بواسطة حويصلات بوليمرية تركيبية (مثل، تكامل البروتين،

الاندماج، تغليف الحمض النووي، الموافقة). من الواضح أيضاً أن الأغشية الحيوية ليست أمثلية للاستقرار ولا للتوازن. ولكنها لا تحتاج إلى أن تكون كذلك لأنها تغلف آليات كافية للحفاظ على حالة ديناميكية متحركة. لعل المفهوم الأكثر فائدة للتقليد وللتوسيع بواسطة بوليمرات مشتركة هو القالب المزدوج الميول الذي تقدمه الليبيبدات وذوات الصلة. وفي ضوء تنوع المواد البوليمرية من حيث وزنها الجزيئي، والتشتتية البوليمرية، وتفاعليتها، وتنوعها التركيبي، يمكن لمقاربة بوليمرية بحتة للتجميع الذاتي لبنى نانوية بهدف المحاكاة الحيوية أن توفّر إمكانات كبيرة.

أسئلة Questions

1- تأمل كأسين كبيرين من الماء. تحقن في أحد الكأسين بواسطة محقنة قطرة 1 mL من زيت نباتي (افترض الطفو محايداً)، وتحقن في الكأس الثاني قطرتا 0.5 mL من نفس الزيت.

أ- افترض قوة توتر سطحي بيني زيت – ماء $\gamma = 40$ mN/m ، احسب إجمالي الطاقة السطحية البينية للنظامين كما هما موصوفان.

ب- ماذا يحصل لكل نظام إذا أعطيناه وقتاً كافياً؟ مساعدة : يتغير أحد النظامين، والآخر لا يتغير. اشرح.

ت- نظراً إلى أن الزيت هو هيدروكربون يفتقر إلى أيّ أوكسجين وماء H-O-H، يتفاعل بقوة مع نفسه في تفاعلات لا تشاركية بين كل من زوج الإلكترونات الحرة للأكسجين والهيدروجينات الموجبة الاستقطاب للمياه المتاخمة، حاول أن تشرح أو ترسم أساس المقدار γ.

2- لقد تبيّن أن إجمالي طاقة الانحناء أو التقوس، F_c، لحويصلة كروية مستقلة عن قطر الحويصلة R لأن $F_C \sim \gamma d^2 4\pi R^2 \times 1/R^2$. في حين من الواضح أن $4\pi R^2$ هو مساحة الحويصلة، وحاصل الضرب $F_C \sim \gamma d^2 \times 1/R^2$ هو طاقة التقوس الموضعي التي هي بشكل واضح تتعلق بمربّع التقوس (1/R) وسماكة الغشاء، d. لفهم ما إذا كان غشاء ينحني موضعياً، يحتاج المرء إلى مقارنة $k_BT(\sim 4\times 10^{-21}$ J) بمقياس الطاقة، γd^2، لحني غشاء مائع وعرض المزيد من السطح البيني.

أ- احسب النسبة $\gamma d^2/k_BT$ لغشاء ليبيدي نموذجي سماكته $d = 4$ nm وللغشاء البوليمرزومي الأسمك $d = 20$ nm؛ استعمل $\gamma = 25$ mN/m كما هي مقاسة في حالة بوليمرزومات، مستقلة عن MW.

ب- أي نظام غشائي هو أكثر عرضة لتموجات حرارية أو براونية ؟

3- بسبب التقلبات الحرارية للسلاسل البوليمرية، تُبدي الأنظمة البوليمرية عموماً مقاييس طول غير بديهية أو "كَسورية". على سبيل المثال، في حالة الأنظمة البوليمرية المشتركة المُكوّنة للأغشية، نجد أن $d \sim MW^{0.5}$. يمكن إيضاح النموذج الأبسط لذلك برسم تخطيطي على قطعة ورق لمتتالية متصلة من قطع خطية 1 cm، موجهة عشوائياً وبدون أي اعتبار للتداخل. بعد رسم N من قطع كهذه والقيام بذلك 100 مرة أو أكثر نودّ أن نحصل على تقدير للمتوسط التربيعي للمسافة، L، بين النهايتين. عبّر عن كل قطعة i بالمتجه a_i بحيث $L = a_1+a_2+\ldots+a_N$. ثُم حدِّد $\langle L^*L \rangle$ باستعمال حقيقة أنّ $\langle a_1^*a_2 \rangle$ وما يتصل بها من حدود تتلاشى، وأنّ حاصل ضرب كل حد بنفسه هو نفسه، أي $\langle a_1^*a_1 \rangle = \langle a_2^*a_2 \rangle = a^2$.

References المراجع

1. A. Mogilner and G. Oster, *Biophysical Journal*: vol. 71 (1996), p. 3030.
2. A. D. Bangham, *Chemistry and Physics of Lipids*: vol. 64 (1993), p. 275.
3. B. Comet, E. Decroly, D. Thines-Sempoux, J. M. Ruysschaert, and M. Vandenbranden, *AIDS Research and Human Retroviruses*: vol. 8 (1992), p. 1823.
4. D. K. Fygenson, J. F. Marko, and A. Libchaber, *Physical Review Letters*: vol. 79 (1997), p. 4497.
5. F. S. Bates and G. H. Fredrickson, *Physics Today*: vol. 52 (1999), p. 32.
6. D. E. Discher and A. Eisenberg, *Science*: vol. 297 (2002), p. 967.
7. J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed. (New York: Academic Press, 1991).
8. J. M. Anderson, *Annual Review of Materials Research*: vol. 31 (2001), p. 81.

9. H. Bermudez, A. K. Brannan, D. A. Hammer, F. S. Bates, and D. E. Discher, *Macromolecules*: vol. 35 (2002), p. 8203.

10. R. Lipowsky and E. Sackmann, eds., *Structure and Dynamics of Membranes-From Cells to Vesicles* (Amsterdam: Elsevier Science, 1995).

11. H. Aranda-Espinoza, H. Bermudez, F. S. Bates, and D. E. Discher, *Physical Review Letters*: vol. 87 (2001), p. 208301.

12. R. Him, T. M. Bayer, J. O. Radler, and E. Sackmann, *Faraday Discussions*: vol. 111, (1998), p. 17.

13. F. Brochard and J. F. Lennon, *Journal de Physique*: vol. 36 (1975), p. 1035.

14. P. Dalhaimer, F. S. Bates, H. Aranda-Espinoza, and D. E. Discher, Comptes Rendus de d'Académie des Sciences - *Série N Physique*, no. 4 (2003), p. 251.

15. J. F. Marko, *Europhysics Letters*: vol. 38 (1997), p. 183.

16. F. K. Bedu-Addo, P. Tang, Y. Xu, and L. Huang, *Pharmaceutical Research*: vol. 13, (1996), p. 710.

17. I. Eggens, T. Chojnacki, L. Kenne, and G. Dallner, *Biochimica et Biophysica Acta*: vol. 751 (1983), p. 355.

18. L. Zhang and A. Eisenberg, *Science*: vol. 268 (1995), p. 727.

19. S. C. Semple, A. Chonn, and P. G. Cullis, *Advanced Drug Delivery Reviews*: vol. 32, (1998), p. 3.

20. E. Evans and R. Skalak, *Mechanics and Thermodynamics of Biomembranes* (Boca Raton, Fla: CRC Press, 1980).

21. M. Bloom, E. Evans, and O. G. Mouritsen, *Review of Biophysics*: vol. 24 (1991), p. 293

22. H. G. Dobereiner, E. Evans, M. Kraus, U. Seifert, and M. Wortis, *Physical Review E*: vol. 55 (1997), p. 4458.

23. C. F. Higgins, *Cell*: vol. 79 (1994), p. 393.

24. L. Luo and A. Eisenberg, *Angewandte Chemie International Edition*: vol. 41 (2002), p. 1001.

25. J. J. L. M. Cornelissen, M. Fischer, N. A. Sommerdijk, and R. J. M. Nolte, *Science*: vol. 280 (1998), p. 1427.

26. J. C.-M. Lee, [et al.], *Biotechnology and Bioengineering*: vol. 43, 135 (2001), p. 135.

27. J. C.-M. Lee, M. Santore, F. S. Bates, and D. E. Discher, *Macromolecules*: vol. 35 (2002), pp. 323-326.

28. R. Dimova, U. Seifert, B. Pouligny, S. Forster, and H.-G. Dobereiner, *European Physical Journal E*: vol. 7 (2002), p. 241.

29. B. M. Discher [et al.], *Journal of Physical Chemistry* B: vol. 106 (2002), p. 2848.

30. H. Ringsdorf, B. Schlarb, and J. Venzmer, *Angewandte Chemie International Edition*: vol. 27 (1988), p. 113.

31. S. C. Liu and D. F. O'Brien, *Journal of the American Chemical Society*: vol. 124, (2002), p. 6037.

32. K. Schillen, K. Bryskhe, and Y S. Mel'nikova, *Macromolecules:* vol. 32 (1999), 6885.

33. C. Nardin, T. Rirt, J. Leukel, and W. Meier, *Langmuir*: vol. 16 (2000), p. 1035.

34. N. A. Sommerdijk, J. M., S. J. Holder, R. C. Hiorns, R. G. Jones, and R. J. M. Nolte. *Macromolecules*: vol. 33 (2000), p. 8289.

35. A. Napoli, N. Tirelli, G. Kilcher, and J. A. Hubbell, *Macromolecules*: vol. 34 (2001), p. 8913.

36. S. A. Hagan [et al.], *Langmuir*: vol. 12 (1996), p. 2153.

37. R. P. Batycky, J. Hanes, R. Langer, and D. A. Edwards, *Journal of Pharmaceutical Sciences*: vol. 86 (1997), p. 1464.

38. F. Brochard-Wyard, Europhysics Letters: vol. 23 (1993), p. 105.

39. Y Y Won, K. Paso, H. T. Davis, and F. S. Bates, *Journal of Physical Chemistry B*: vol. 105 (2001), p. 8302.

40. Y Y. Won, H. T. Davis, and F. S. Bates, *Science*: vol. 283 (1999), p. 960.

41. B. M. Discher, H. Bermudez, D. A. Hammer, D. E. Discher, Y-Y Won, F. S. Bates, *Journal of Physical Chemistry B*: vol. 106 (2002), p. 2848.

42. D. D. Lasic, D. Papahadjopoulos, eds., *Medical Applications of Liposomes* (Amsterdam: Elsevier Science, 1998).

43. R. Mathur and P. Capasso, *ACS Sym. Ser.*: vol. 610 (1995), p. 219

44. J. M. Gebicki and M. Hicks, *Nature*: vol. 243 (1973), p. 232.

45. H T. Jung, B. Coldren, J. A. Zasadzinski, D. J. Iampietro, and E. W. Kaler, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*: vol. 98 (2001), p. 1353.

46. M. Regenbrecht, S. Akari, S. Forster, and H. Mohwald, *Journal of Physical Chemistry B*: vol. 103 (1999), p. 6669.

47. F. Caruso, D. Trau, H. Mohwald, and R. Renneberg, *Langmuir*: vol. 16 (2000), p. 1485.

48. Jenekhe S. A., X. L. Chen, *Science*: vol. 279 (1998), p. 1903.

49. R. W. Meier, C. Nardin, and M. Winterhalter, *Angewandte Chemie International Edition*: vol. 39 (2000), p. 4599.

50. N. Dan and S. A. Safran, *Macromolecules*: vol. 27 (1994), p. 5766.

51. A. Graff, M. Sauer, P. V. Gelder, and W. Meier, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*: vol. 99 (2002), p. 5064.

52. K. Velonia, A. E. Rowan, and R. J. M. Nolte, *Journal of the American Chemical Society*: vol. 124 (2002), p. 4224.

53. J. C.-M. Lee, M. Santore, F. S. Bates, and D. E. Discher, *Macromolecules*: vol. 35, (2002), pp. 323-326.

54. P. Photos, B. M. Discher, L. Bacakova, F. S. Bates, and D. E. Discher, unpublished.

55. O. Lambert, L. Letellier, W. M. Gelbart, and J.-L. Rigaud, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 97 (2000), p. 7248.

الفصل الثاني والعشرون

المحركات الجزيئية الحيوية

Biomolecular Motors

جاكوب شميدت وكارلو مونتيماغنو(*)

قسم الهندسة الحيوية، جامعة كاليفورنيا في لوس أنجلس، كاليفورنيا.

1.22 مقدمة Introduction

المحركات الجزيئية الحيوية هي بروتينات تنتج أو تستهلك الطاقة الميكانيكية على نحو مركزي لأداء وظائفها الطبيعية. يمكن للبروتينات المحركة، عندما تعمل على توافق، أن تؤثر بقوى تتخطى شداتها آلاف النيوتن، مما يسمح لحيوانات ضخمة، كالحيتان والفيلة، أن تتحرك في مواطنها الطبيعية. بإمكانها أيضاً العمل منفردة: تؤثر قوى شداتها من مرتبة البيكونيوتن من جزيئات وحيدة لأداء مهام النقل بين نقاط مختلفة في خليةٍ ما، أو لنقل الأيونات عبر الأغشية، أو لتوليد الوقود الكيميائي الحيوي الضروري لأداء نشاطات خلوية أخرى. المحركات الحيوية الجزيئية ضرورية وأساسية لوظائف الخلية وسيرورات حياتها، ناقلة المحاليل والعضيات الضرورية عندما يكون الانتشار غير كافٍ. إنّ قدرة الأنظمة البيولوجية على بناء وتنظيم المواد هرمياً تتيح نشوء قوى تتراوح شدّاتها بين عدّة مراتب كِبَر من المكوِّنات نفسها.

ومع أن البروتينات المحركة موجودة في الطبيعة منذ ملايين السنين، فإن معظم ما نعرفه عنها تعلمناه فقط في العقود الأخيرة. يمكن لبروتينات محركة متنوعة أن تعمل

(*) Jacob Schmidt and Carlo Montemagno, Department of Bioengineering, University of California at Los Angeles, CA.

مثل محركات دوّارة، أو سيارات خطية، أو لوالب. يتراوح مقاس المحركات المنفردة بين خمس ومئات النانومترات، ويمكن لهذه المحركات أن تعمل في مجال كبير من السرعات: تتحرك بعض أنواع الميوزين (Myosin) الفرعية بسرعة تتراوح بين 0.06 و 60 $\mu m/s$! [1] بالفعل، كوّنت الطبيعة لمحركاتها الجزيئية تصاميم عالية الكفاءة (كفاءة بعضها قريبة من 100%) [2] ومدمجة وغير بديهية. ونتيجة لأحجامها وسرعاتها ووظائفها الفريدة، كانت وظيفة وآليات البروتينات المحركة عند مستوى الجزيء الوحيد موضوع اهتمام العديد من الأبحاث العلمية والتكنولوجية الحديثة. ومن المتوقع أن تزداد معارفنا سريعاً بنتيجة مشروع الجينوم البشري والجهود الأخرى المتعلقة بتحديد تسلسل كامل المتعضي.

إنّ عمليةَ إنتاج البروتينات المحركة بكميات كبيرة مباشرة، ويمكن تجميع الأجهزة المُهندسَة على أساس البروتين في أنبوب اختبار أو طبق بيتري، مما يجعل معظم جوانب إنتاج الأجهزة ممكنة واقتصادية. لا تمكن مقارنة مقاساتها أو سرعاتها أو وظائفها، أو أساليب تصنيعها بأجهزة الأنظمة الكهروميكانيكية الميكروية (MEMS) أو الكهروميكانيكية النانوية (NEMS) التقليدية. ولكنها محدودة أيضاً في بعض جوانب التشغيل والتصنيع مما يجعل أنظمة الـــ MEMS أرفع وأكثر تفوقاً. ربما ينتج الأفضل من هذين العالمين عن التركيبات الهجينة لمكوِّنات بيولوجية وأخرى غير عضوية: أجهزة ذات عناصر نشطة حيوياً عند حدود المقاس الأساسي في اتصال مباشر مع العالم الماكروي، ويمكن التحكم بها من قبله.

لقد أعطت مؤخراً بعض التجارب المثيرة التي تنطوي على التعامل مباشرة مع آلات جزيئية حيوية منفردة لمحة عن المستقبل: تصنيع آلات نانوية هجينة عضوية/لاعضوية، يمكن أن تتسع خلية حية واحدة للآلاف منها. يمكن للمزيد من الصقل والتطبيق للتقنيات المستعملة في تكوين هذه الأنظمة أن يُحدِث ثورات في الطب والتقانة. يناقش هذا الفصل الخصائص الوظيفية لمحركات حيوية مختارة، وسيرورات تصنيعها وهندستها، والأعمال الأخيرة المتعلقة بمُكاملتها في أجهزة مصنعة، وبعض التحسينات التي يجب إدخالها على هذه الأجهزة إذا أردنا تحقيق تطبيقات مفيدة للمحركات. وأخيراً، نختم بعرض للتوجهات المستقبلية؛ والتكهنات بشأن ما قد يحمله هذا المجال للمستقبل.

2.22 حول الأنظمة الكهروميكانيكية الميكروية MEMS والمحركات الجزيئية الحيوية

Of MEMS and biomolecular motors

من وجهة نظر هندسية، البروتينات المحركة هي بديل جذاب عن الـ MEMS الحالية بسبب مقاساتها الصغيرة (مقياس الطول أصغر بمئات المرات من ذلك الموافق لأجهزة الـ MEMS المكافئة)، وسرعاتها العالية، وكفاءاتها العالية، وسهولة الإنتاج الكمي. توفِّر إمكانية دمج مكونات حيوية في أجهزة هجينة، وظائفَ ومرونة في التصميم متفوقة على الأجهزة اللاعضوية البحتة. وكذلك، تتيح مقاسات وكفاءات البروتينات المحركة كثافات أداء غير قابلة للتحقيق بخلاف ذلك. وتسهّل الهندسة الثلاثية الأبعاد والمتطلبات المتنوعة للطاقة عند هذا الصف من البروتينات المحركة تجميع بنى مدمجة. وأخيراً، في حين أن البروتينات المحركة في حدّ ذاتها لا تتكاثر ذاتياً، إلا أنّ الآليات الحيوية التي تصنعها هي نفسها تتكاثر ذاتياً، مما يؤدي إلى تكاليف أقل اقتصادياً وزمنياً. ولكن، ما زال يمثّل الترسيب الدقيق للجزيئات الحيوية وتعليقها في الأجهزة المعقدة معضلة. بالإضافة إلى ذلك، يبقى الوصل مع الخارج والتحكم بهذه الأجهزة صعباً وغير قابل للتحقيق حالياً بسيرورات حيوية معقدة. مواطن الضعف هذه ليست موجودة في حالة الـ MEMS، التي تعتمد على المعلومات والتجارب الهائلة في علوم المواد وليثوغرافيا أنصاف الموصلات المطورة للصناعة الإلكترونية. سوف تناقش هذه النقاط في الأقسام التالية.

1.2.22 المقاس والمواد والهندسة والكفاءة

Size, materials, geometry, and efficiency

يمكن أن تكون المحركات الجزيئية الخيار الوحيد الممكن لصناعة بعض الأجهزة النانوية نتيجة اعتبارات مقاساتها. إنّها من بين أصغر البنى المتحركة المعروفة التي يمكن التحكم بها. فعلى سبيل المثال، قطر المحرك الدوار F_1-ATPase يساوي 12 nm مع عضو دوار (rotor) 3 nm قادر على الدوران بسرعة تفوق 130 مرة في الثانية، ويقدم عزم دوران قدره 40 pN.nm بكفاءة قريبة من 100%.[3] ولا يوجد محرك MEMS مكافئ.

تُصنَع أجهزة الـ MEMS التقليدية باستعمال تقنيات ليثوغرافيا أنصاف الموصلات، التي تعرض وتنشر مناطق مستوية مختارة من مادة ممانعة (Resist) على

سطح. يمكن ترسيب مواد لاعضوية كالمعادن، والسبائك، وأنصاف الموصلات، والأكاسيد أو تنميشها باستعمال تقنيات متعددة. مع تناقص مقاسات السمات الإلكترونية إلى المقياس النانوي، ستجد عملية تصنيع أجهزة الـــ MEMS، باستعمال التقنيات الـــ "قمة–أسفل" نفسها، صعوبة في المتابعة. سوف تتطلب طرائق التعديل، بإضافة المواد أو حذفها، الضرورية لإنتاج هذه الأجزاء سماحيات أكثر صرامة ودقة متزايدة لضمان صنع البنى كما هو مطلوب. كذلك، بسبب الطبيعة المستوية المتأصلة في الليثوغرافيا القائمة على التعرض، فإن الهندسة الممكنة لأجهزة الـــ MEMS محدودة.

في المقابل، للبروتينات مقاس نانومتري، وبنى ذرية دقيقة يجري إنتاجها بسيرورات تصنيع حيوية عامّة. يقتصر تكوين البروتينات والمكوِّنات الحيوية التابعة على 20 حمضاً أمينياً وبعض الجزيئات الحيوية، القادرة على الارتباط مع أيونات، أو معادن أو مواد لاعضوية. ومع أن البنية الأولية للبروتينات هي بنية بوليمير خطي، ولكن يمكن لهذه البوليميرات أن تنثني في أشكال ثلاثية الأبعاد متنوعة. يحدّد الشكل المطوي للبروتين خصائصه الميكانيكية إلى جانب وظيفته ونوعيته التحفيزية. إضافة إلى ذلك، في أغلب الأحيان تتكون البروتينات الكاملة من وحدات فرعية جزيئية متباينة تتجمع ذاتياً في محلول، متغلبة بذلك على الكثير من القيود التي تفرضها بنية البيبتيد الخطية على هندسة البروتين.

علاوة على ذلك، تزداد القوى السطحية الموجودة في أجهزة الـــ MEMS بمقادير نسبية مع تناقص مقاساتها: لا تعمل الآلات عند المقياس الميكروي أو النانوي بشكل مشابه لنظرائها الماكروية. إذ يمكن لقوى مهملة سابقاً في المقياس الماكروي (مثل الاحتكاك والشعرية) أن تُسيطر على أداء الـــ MEMS والـــ NEMS. ومع ذلك، تعمل المحركات الحيوية بفعالية لملايين الدورات وبسرعات عالية دون فقدان ذرة واحدة! نتيجة لهذه الخصائص المثيرة للاهتمام، لا تُعَد المحركات الجزيئية موضوعات بحث نشطة فحسب، بل هي أيضاً مرشحة واعدة جداً للاستعمال في الأجهزة النانوية في المستقبل.

2.2.22 مصادر الطاقة Energy

تُكيِّف النظم الحيوية نفسها مع بيئتها؛ وإذا لم تفعل ذلك، فلن يُكتب لها البقاء. وبسبب البيئات الأرضية المتنوعة، كيّفت الكائنات الحية المختلفة متتطلباتها من الطاقة للاستفادة من محيطها استفادة مثلى. نتيجة لذلك، هناك بروتينات وأنظمة بروتينية معروفة قادرة على تحويل الطاقة بين الأشكال الضوئية والتناضحية الكهربائية (Electro-osmotic)، والإلكترونية والكيميائية والميكانيكية. إن المرونة في مصادر الطاقة ميزة

خاصة في تصميم الجهاز، إذ غالباً ما تُملي هندسة النظام ومكوّناته أشكال الطاقة المنتَجَة أو المستهلكة. فمثلاً، من الأفضل تغذية الأجهزة المتحركة بطاقة ضوئية أو كيميائية، بينما يفضّل تغذية الأجهزة المثبتة على ركيزة بالطاقة الكهربائية. يمثّل استعمال المكونات نفسها في كل نوع من الأجهزة معضلة إذا لم تكن سبل تحويل الطاقة المذكورة أعلاه موجودة. إنّ هذه القدرة على تحويل الطاقة هي خاصة مميزة مفيدة في الأنظمة الحيوية مقارنة بمكونات الـــ MEMS اللاعضوية بشكل كامل، التي يمكن تغذيتها حالياً باستعمال الطاقة الكهربائية فقط.

3.2.22 تصنيع المعدات واقتصادياتها

Manufacturing equipment and economics

معظم المعدات الضرورية لتصنيع البروتين هي نسبياً غير باهظة الثمن، ويمكن وضعها على طاولة الاختبار في المختبر. ولما كانت الأجهزة المعقدة اللازمة لصنع بروتينات ذات مقياس نانومتري محتواة داخل خلية واحدة، تتركز المهمة الأساسية على إعطاء هذه الخلية تعليمات لصنع البروتين ثُم على استخراج هذه المنتجات. ونظراً إلى الكمية الكبيرة من البروتين المصنوع باستعمال أنظمة تعبير جرثومية (Bacterial expression systems) (ستوصف هذه السيرورة لاحقاً)، يمكن أن تكون تكلفة الوحدة من المحركات الجزيئية الحيوية ضئيلة للغاية. وكذلك، يلزم وقت قصير: يتطلب الإنتاج المعياري لمقدار 3.5 ليتراً من F_1-ATPase أربعة أيام تقريباً بدءاً من نقل المادة الجرثومية للاستعمال في التجارب. نموذجياً تُنتج هذه السيرورة حوالى 20 g وزناً رطباً من الخلايا، مما يعطي 6 mg-10 mg من البروتين، أي حوالى 1.5×10^{16} محركاً (أي أكثر من 10^{14} محركاً مصنوعاً في الساعة!). يمكن تحويل السيرورة إلى الإنتاج الكمي بسهولة نسبياً، فهذا يتطلب فقط التنمية غير المكلفة للمزيد من الجراثيم. يمكن إنتاج بروتينات مُخصّصة، جرى إخضاعها لتعديلات بسيطة باستعمال أسلوب توليد طفرات موجّه بالموقع (Site-directed mutagenesis)، إنتاجاً كمياً بفترة أسبوع من البدء وحتى النهاية.

في المقابل، تتطلب تقنيات تصنيع الـــ MEMS غرفاً نظيفة خالية من الغبار تحوي أجهزةً ليثوغرافية معقدة، ومنمشاتٍ، ومبخراتٍ وأفراناً تصنع الأجهزة بشكل كامل على رقاقة تصل كلفتها إلى عدة مئات من ملايين الدولارات. الطاقة الإنتاجية لهذه الأجهزة محدودة بالمقارنة. فمثلاً، أعلنت شركة إنتل (Intel) مؤخراً عن شحن المعالج

المعلب رقم مئة مليون.[4] وإذا كانت جميعها معالجة صغرية من طراز بنتيوم IV (يحتوي كل واحد منها على 28 مليون ترانزستور)، تكون قد أنتجت 2.8×10^{15} ترانزستور. وسواءٌ أَجَرى اعتبار وحدة الإنتاج ترانزستوراً أم معالجاً صغرياً، يمكن لمختبر حيوي أن يتفوق بالإنتاج على مُنشأة كلفتها مليار دولار في زمن أقصر بكثير، وهذا ما يجعل اقتصاديات التصنيع الحيوي جذابة للغاية حقاً.

4.2.22 استنتاجات Conclusions

لقد بيّنّا أنّ للأجهزة النانوية المصنوعة حيوياً وللأنظمة الكهروميكانيكية الميكروية تباينات متكاملة عديدة في المقاس والأداء والمواد والطاقة والتصنيع والاقتصاد. يمكن لبعض التطبيقات أن تحبذ استعمال المكونات البيولوجية، في حين يمكن للأخرى أن تحبذ الــ MEMS. لذلك يمكن لدمج مقدرة الأنظمة الحيوية على إنتاج عدد كبير مجمع ذاتياً من مكوِّنات معقدة نسبياً، مع المقدرة التصنيعية للأنظمة الكهروميكانيكية الميكروية MEMSفي ترسيب عناصر الأجهزة وملامح الركيزة ترسيباً دقيقاً، أن يؤدي إلى تقانات تصنيع قوية جداً ومتنوعة.

3.22 عمل البروتينات المحركة ووظيفتها

Operation and function of motor proteins

تعمل العديد من البروتينات بصفتها أنزيمات، فيكون لها، من ثَم، ألفة للمواد الكيميائية الحيوية المشاركة في التفاعلات التي تحفزّها. تُظهِر هذه الألفة نفسها بصفتها ترابطاً قوياً وحصرياً للبروتين مع ركيزة كيميائية حيوية، مترافقة مع تغير في شكل البروتين. في بعض الحالات، يكون هذا التغير في الشكل عرضياً بالنسبة إلى عمل البروتين؛ وفي حالات أخرى، مثل حالة البروتينات المحركة، يكون هذا أساسياً لوظيفتها، لأنه يتسبب في حصول الحركة وبذل القوة.

يلقي الإقرانُ بين تغير شكل البروتينات المحركة والارتباط بالركيزة والتحرر منها ووظيفتها الأنزيمية المتمثلة في تحفيز التركيب الجزيئي الحيوي والتحليل المائي، الضوءَ على أهمية الطاقة والأنتروبيا. يوضح التحليل الترموديناميكي للبروتينات المحرّكة الكثير من عملها. نَصِفُ أدناه البروتينات المحركة الثلاثة الأوسع دراسة : الكينيزين، والميوزين والــ F_1-ATPase إلى جانب تقديم موجز لبعض المحركات المفهومة بوجه أقلّ. الوظائف التي تؤديها هذه البروتينات المحركة متنوعة بقدر تنوع بنى وآليات

البروتينات نفسها. وهي تؤلّف معاً مثالاً ممتازاً على الأساليب العديدة التي تتبعها الطبيعة لحل مسألة بعينها.

1.3.22 ثرموديناميك البروتينات المحركة

Thermodynamics of motor proteins

ترتبط معظم البروتينات المحركة بنيوكليوتيدات ثلاثية الفوسفات، مما يؤدي إلى إنتاج هذه الجزيئات أو استهلاكها. الأكثر شيوعاً بين جزيئات الوقود الكيميائي الحيوي هذه هو الأدينوزين ثلاثي الفوسفات (Adenosine triphosphate-ATP)، الذي تجري حلمهته (تحلّل بالماء) وفق التفاعل، $ATP \rightleftharpoons ADP + P_i$ فتُكسر رابطة الفوسفات العالية الطاقة، تاركة فوسفات غير عضوي (P_i) وأدينوزين ثنائي الفوسفات (Adenosine diphosphate- ADP). هناك أيضاً حالات كيميائية أخرى تشمل معقدات Mg^{2+}، وماء، وجزيئات أخرى، ولكن تتوضح روح المفاهيم في تحليل مبسط.

يُعطى تغير الطاقة الحرة في تركيب ATP أو حلمهته بالصيغة:

$$\Delta G = \Delta G_0 - k_B T \ln \frac{[\mathrm{ATP}]}{[\mathrm{ATP}][\mathrm{P_i}]} \qquad (1.22)$$

حيث ΔG_0 هي الطاقة الحرة المعيارية (الطاقة الحرة عند تركيز 1 M لجميع المتفاعلات) و $k_B T$ هي الطاقة الحرارية. ΔG_0 في حالة ATP هي -51×10^{-21} J.[5] وعند درجة حرارة الغرفة تساوي $k_B T$: 4.14×10^{-21} J. يمكن التعبير عن هذين المقدارين بأسلوب أيسر في الاستعمال فنقول 51 pNnm- و4.14 pNnm، على التوالي. في بيئة نموذجية داخل الخلايا، تكون تراكيز ATP وADP و P_i، بالترتيب وفق التالي : 2 mM، 10 µM، و2 mM، مما يوافق طاقة حرة قدرها $\approx$-100 pNnm،[5] أي حوالى خمس وعشرون مرة الطاقة الحرارية عند درجة حرارة الغرفة. يمكننا أيضاً أن نلاحظ أن حوالى نصف الطاقة الحرة الناتجة من حلمهة للــ ATP المائي تنتج من روابط الطاقة العالية للــ ATP وينتج النصف الآخر من تراكيز ATP الخلوية العالية، مما يدفع التفاعل بقوة نحو الأمام.

كيف يمكن للحركة أن تنتج بمجرد ربط الــ ATP إلى بروتين محرك، دون تحلله المائي؟ علاوة على ذلك، لما كان ارتباط جزيء ATP أو فك ارتباطه مع المحرك حدثاً عكوساً، فكيف يمكن للحركة أن تجري في اتجاه واحد، يمكن تجميع أشواط القدرة

(Powerstrokes) (الحركات المُنتِجة للقوة) للبروتينات المحركة في الفئات التالية: الحركة عند ارتباط الـــ ATP، والحركة عند حلمهة الـــ ATP والحركة عند فك ارتباط ADP أو P_i. وسواء أجريت هذه الحركة مباشرة بعد تغيّرات الارتباط أم تسببت بها الحركة الحرارية التي تجري فوق طاقة حاجز انخفضت بتأثير تغيُّرات الارتباط، فإنّ اتجاه الحركة يحدّده إجمالي اتجاه التفاعل. يمكن تمثيل تتابع التفاعل الدوري للمحرك الافتراضي كما يلي:

محرك + ATP $\rightleftharpoons$ محرك ATP $\rightleftharpoons$ محرك ($ADP + P_i$) $\rightleftharpoons$ محرك ADP $\rightleftharpoons$ محرك

يبدأ المحرّك وATP حرّين في المحلول، يرتبط المحرك بجزيء ATP ويحفِّز حلمهته إلى ADP و P_i، يُحرَّر جزيء P_i، ويُحرّر جزيء ADP فتُغلَق الدورة. يمكن ربط القوة أو خطوة توليد الحركة بأي من هذه الأحداث.

يمكننا الآن أن نرى لماذا يتحرك المحرك في اتجاه واحد فقط، فمع أن جميع التفاعلات الكيميائية عكوسة، ولكن الحركة ليست كذلك. لمّا كانت الخلية تحافظ على تراكيز ATP بعيداً عن التوازن، ينحاز إجمالي التفاعل، ومن ثَمّ الحركة، نحو اتجاه واحد. بقياس الشغل الذي يبذله المحرك في دورة تحفيزية، ثُمّ بمقارنة ذلك بالطاقة الحرة لحلمهة جزيء ATP، يمكن تحديد كفاءة محرك بروتيني بعينه.

2.3.22 الميوزين، والكينزين وسنتاز الـــ $F_0F_1 - ATP$

Myosin, kinesin, and F_0F_1-ATP synthase

الميوزين والكينزين وسنتاز الـــ $F_0F_1 - ATP$ هي محركات بروتينية مدمجة وعالية الكفاءة، تلقت في الآونة الأخيرة قدراً كبيراً من الاهتمام بهدف فهم حركتها واستكشاف قدراتها الهندسية الكامنة على مستوى جزيء وحيد. تُغذى هذه المحركات الثلاثة بالطاقة بواسطة الـــ ATP، ولكن أشواط القدرة وتفاصيل الحركية تختلف من واحد إلى آخر. على نقيض المحرك الدوار سنتاز $F_0F_1 - ATP$، فإنّ الميوزين والكينوزين محركان خطّيان يولّدان الحركة عن طريق انتشارٍ على طول مسار مُتمّم. ولأن الارتباط مع المسار غير متناظر، والتحلل المائي لجزيء ATP هو فعلياً غير عكوس، تنتقل المحركات في اتجاه واحد فقط على طول مساراتها المُتمّمة. يجعل هذا الحركة عالية الوثوقية ويمكّن من تحديد انتشار المحرك بمجرد توجيه المسار.

بعض المحركات الخطية "مُشاة"، وبعضها الآخر "عدّاء". هذا تعبير عن سَيْر (Processivity) المحرك، وهو يحدد ما إذا كان جزء من المحرك يبقى على تماس مع

المسار في جميع الأوقات. تحافظ المشاة على تماس ثابت مع المسار (فهي إذن سيّارة Processive)، في حين لا تحافظ المحركات العداءة على التماس الثابت (غير سيّارة -Non processive) مع المسار. يمكن لأنواع فرعية مختلفة من المحركات أن تختلف في سيرها: الميوزين II غير سيّار، في حين نجد الميوزين V سيّاراً. من الواضح يجب على المحركات غير السيّارة أن تعمل سوية في فرق لإنتاج الحركة أو تحويل طاقة (Transduce) القوة لأي فترة طويلة من الزمن. بالمثل، يجب على المحركات السيارة أن تشتغل بأعداد صغيرة أو تعمل بمفردها لإنجاز مهامها. أما صف المحركات غير السيّارة فيشمل حتى محركات وحيدة الرأس.

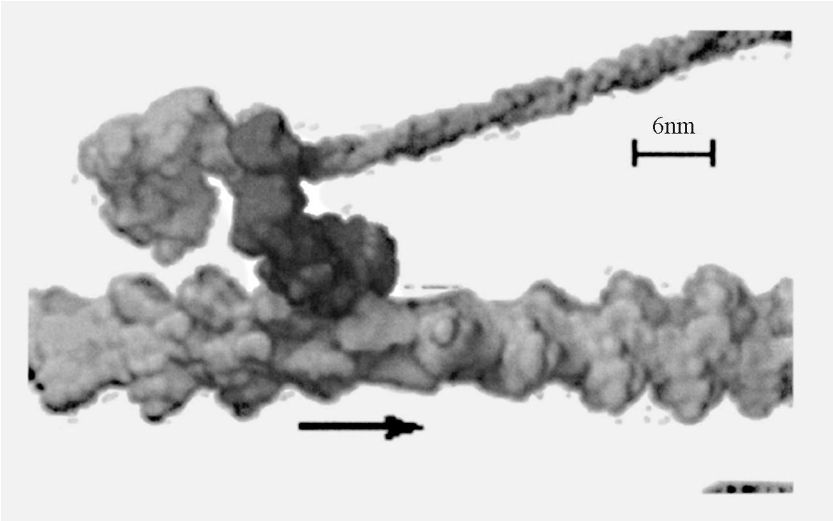
1.2.3.22 الميوزين (Myosin)

تتميز محركات الميوزين البروتينية بألفة ارتباط وقدرة على الحركة مرتبطة بالأكتين-F، وبخيط حلزوني مزدوج الجدلة مكوّن من بلمرة مونوميرات الأكتين-G البروتينية. هذه الخييطات غير متناظرة، ذات طرفين "زائد" و "ناقص". يبيِّن الشكل 1.22 وصفاً لبنية الميوزين وتفاعلها المُتبادل مع الأكتين-F. يؤثر ارتباط ATP مع الميوزين في ألفة ارتباطه الأكتينية والعكس بالعكس. إنّ هذا التعديل لألفة الارتباط هو الذي يسمح لجزيء ATP بأن يعمل بصفته مصدر طاقة لحركة الميوزين. إن الارتباط بين الميوزين وخييطات الأكتين هو أيضاً غير متناظر فحين يحلّل الميوزين جزيء ATP تحللاً مائياً، يتقدم إلى الأمام باتجاه الطرف "زائد" من خييط الأكتين (الجهة اليسرى من الصورة).

يحدث شوط القدرة للميوزين II، الذي عُثر عليه في عضلة هيكلية، بعد فك ارتباط P_i من معقد الأكتوميوزين (Actomyosin complex).[1] الدورة الميكانيكية الكاملة للميوزين II هي كما يلي: يرتبط الرأس بالأكتين بعد دورة شوط القدرة السابق. بعد ارتباط جزيء ATP بمعقد الأكتوميوزين، يتحرر ارتباط الرأس من الأكتين الذي يحفِّز التحلل المائي لجزيء ATP. يتسبب ذلك بتغيير متشاكل (Conformational) في الرأس تحضيراً لشوط القدرة التالي. يزيد التحلل المائي من ألفة ارتباط رأس الأكتين، فيرسو الرأس مع الأكتين. وبعد ذلك ينفك ارتباط P_i من الرأس مُطلقاً شوط القدرة وجاعلاً الرأس يخطو خطوة واحدة بالنسبة إلى الأكتين. ينفك ارتباط جزيء ADP بالرأس، مُفسحاً المجال لارتباط جزيء ATP بالرأس، مما ينقص الألفة للأكتين ويعيد الدورة إلى بدايتها.

يتغير مقاس خطوة الميوزين مع النوع الفرعي، تبعاً لطول الرقبة الرابطة (Neck linker) (الأحمر والأصفر في الشكل). يوفر كل محرك منفرداً مقدار 1-10 pN من القوة.[1] ومع أنّ هذه القوة تكفي فقط لرفع وزن قدره 5×10^{-13} kg، ولكنها في الحقيقة تعادل مليار

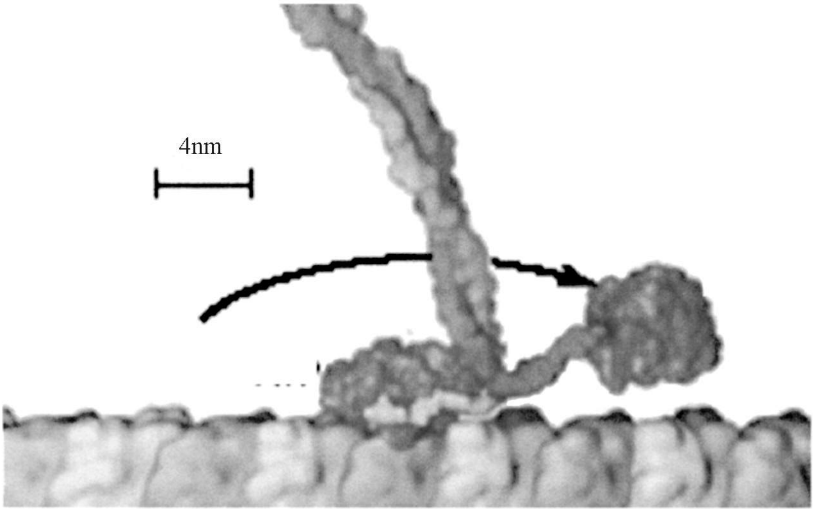
مرة وزن المحرك! يمكن تحقيق مقادير عمل ماكروية بواسطة ملايين من هذه المحركات تعمل بشكل متناسق في خلية عضلية واحدة، وتوفر ملايين الخلايا العضلية المتناسقة القوى الضرورية لتحريك أجسامنا وللتفاعل مع محيطنا.



الشكل 1.22 أثناء شوط قدرته، يؤثر الميوزين في خيط الأكتين بقوة تدفع المحرك إلى اليسار. قياس القطعة المستقيمة = *6 nm* **(من** *R.D. Vale and R.A. Milligan Science 288, 88(2000)* **بإذن من الجمعية الأمريكية لتقدم العلوم).**

2.2.3.22 الكينزين (Kinesin) تتميز عائلة الكينزين للبروتينات بألفة ارتباط وحركة مرتبطة بأنيبيبات ميكروية. الأنيبيبات الميكروية (Microtubules) (أيضاً ذات طرفين زائد وناقص) هي بوليمرات بروتينية متعددة الخيطية لا متناظرة. مكوّنة من بلمرة لديمرات ألفا–تيوبولينية (Tubulin) -α و بيتا– تيوبولينية (Tubulin) -β (موضحة بالرمادي والأبيض في الشكل 2.22). يُعدِّلُ أيضاً كلٌ من ATP ونواتج تحلله المائي ارتباط الكينيزين مع الأنيبيبات الميكروية، سامحاً بحصول حركة في اتجاه واحد. هناك عدد كبير من أوجه التشابه بين الكينزين والميوزين، بما في ذلك التفاصيل البنيوية، ويعتقد أنها تباينت مع التطور منذ ملايين السنين من سلف مشترك.[6] الوظيفة الشائعة للكينيزين هي نقل العضيات الخلوية. وهي وظيفة مهمة، خصوصاً في حالة الخلايا الكبيرة، مثل العصب الوركي، إذْ لا يمكنها نقل المادة من طرف للخلية إلى الطرف الآخر بواسطة الانتشار. في مثل هذه الحالة نحتاج إلى نقل فعال، مثل الذي يوفره الكينيزين، لأداء هذه المهمة.

الكينيزين هو محرك سيّار. ولتحقيق هذا السلوك، تكون رؤوس الكينزين متعاونة: يمكن للحالة الكيميائية أو الميكانيكية لرأس أن تؤثر في حالة الآخر. الدورة الميكانيكية الكاملة هي كما يلي: الرأس الأمامي فارغ ومرتبط بالأنيبيب الميكروي والرأس الخلفي مرتبط بجزيء ADP، يؤدي ارتباط جزيء ATP بالرأس الفارغ إلى رمي رأس ADP الخلفي إلى الأمام. يُحرّض ارتباط هذا الرأس بالأنيبيب الميكروي إطلاق جزيء ADP متبوعاً بتحلل مائي للـــ ATP في الرأس الذي أصبح خلفياً الآن. بعد تحرير P_i، ينفصل الرأس الخلفي ويصبح جاهزاً ليُرمى إلى الأمام عندما يرتبط جزيء ATP آخر. مقاس خطوة الكينزين "التقليدي" يساوي 8 nm وقوى إيقاف مُقاسة بين 4-8 pN، تؤدي إلى 30–60% من الكفاءة القصوى.[7–9]

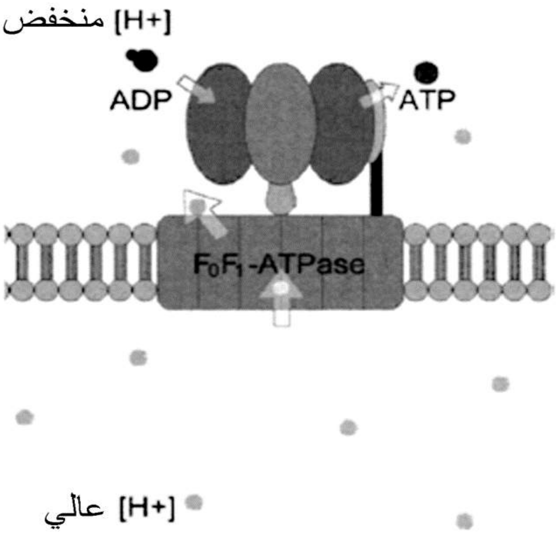


الشكل 2.22 يخطو الكينزين إلى الأمام، ناقلاً شحنته نحو الطرف "زائد" للأنيبيب الميكروي. طول القطعة المستقيمة – *4 nm*. الشكل من *Vale and Milligan (2000)*. (من *R.D. Vale and R.A. Milligan, Science, vol. 288 (2000), p. 88* بإذن من الجمعية الأمريكية لتقدم العلوم).

3.2.3.22 سنتاز F_0F_1–ATP — F_0F_1-ATP Synthase

إنّ السنتاز F_0F_1-ATP هو غشاء قطره 12 nm من معقد بروتيني يُنتج ATP من ADP وP_i بوجود تدرج بروتوني عابر للغشاء، مصوَّر في الشكل 3.22. تنقل بروتينات غشاء خلوي أخرى بروتونات، فينشأ عن ذلك كمون تناضحي كهربائي كبير يسببه تركيز بروتوني مرتفع في الجهة السفلى للغشاء. يلطِّف المكوِّن F_0 المقيّد بالغشاء (وردي اللون)

هذا الضغط التناضحي الكهربائي عن طريق نقل البروتونات إلى الجهة الأخرى للغشاء، ويستعمل طاقتها لتدوير العضو الدوار (بني مصفر). يُقرَن العضو الدوار بالمكوِّن F_1 وتحث حركة العضو الدوار تغيرات متشاكلة للوحدات الفرعية α و β (البني والبني الفاتح). يرتبط ADP و P_i بالمكوِّن F_1 وتؤدي هذه التغيرات التشاكلية المستحثّة إلى تركيب ATP من ADP. ما يثير للاهتمام، هو أن ليس لهذا البروتين وظيفة ميكانيكية؛ ودوران العضو الدوار (Rotor) هو اتصال ميكانيكي بين المكوِّنين F_0 و F_1 يحوِّل الطاقة التناضحية الكهربائية إلى ميكانيكية ثُم كيميائية.



الشكل 3.22 تصوير سنتاز *F_0F_1-ATP*. تُستعمل الطاقة الحرة للتركيز البروتوني المرتفع لتوليد *ATP* من *ADP* بإقران ميكانيكي لحركة البروتون مع التغيرات التشاكلية في البروتين.

المكون F_1 للسنتاز F_0F_1–ATP قادرٌ على التحلل المائي لجزيء ATP وهو يعمل بصفته محركاً على نحو مستقل. إن نموذج تركيب ATP وتحلّله المائي هو نموذج تغير الارتباط المقترح من بوير Boyer،[10] مدعوم بأدلة تجريبية مباشرة حديثة من يوشيدا Yoshida والعاملين معه.[3] يمتلك F_1-ATPase ثلاثة مواقع حفّازة متاحة للارتباط مع الركيزة، ويُبدي هذا الارتباط سلوكاً تعاونياً بالنسبة إلى تقدم العضو الدوار. الدورة الميكانيكية الكاملة هي كما يلي: اثنان من مواقع الارتباط فارغان، ويقترن العضو الدوار مع الموقع الثالث المرتبط بجزيء ATP. يرتبط الموقع المجاور لموقع ATP بعكس اتجاه دوران عقارب الساعة (عند النظر إليه من الجانب F_0) بجزيء ATP، مسبباً تقدم الدوار

بمقدار 90^o. يتحلل مائياً جزيء ATP في الموقع الأول، ويطلق P_i. عندما يتحرر ADP من الموقع الأول، يتقدم العضو الدوار بمقدار الـــ 30^o المتبقية ويعود المحرك إلى حالته الابتدائية، ولكن بعد أن يكون قد دار 120^o بعكس جهة دوران عقارب الساعة. يستطيع F_1-ATPase تطبيق عزم دوراني قدره 40 pNnm أثناء دورانه، مما يعطي كفاءة قصوى 80% على الأقل.

4.2.3.22 المحركات "غير التقليدية" "Unconventional" إن المحرك الجرثومي السوطي (Bacterial flagellar motor)، وهو معقد بروتيني ضخم موجود في الأغشية الجرثومية، مثال ممتازٌ عن محرك بروتيني "غير تقليدي"،[11] فهو بدلاً من استعمال الـــ ATP مصدراً للوقود، يستعمل التدرج البروتوني، الذي يقود دوران العنفة الجزيئية الحيوية (Bimolecular turbine) عندما تُنقَل البروتونات عبر الغشاء. السياط (Flagella) هي تجمعات بروتينية شبيهة بسياط لولبية طويلة، متصلة بالعضو الدوار وينتج منه دفع عندما يُدار. يمكن لهذه المحركات أن تدور بأكثر من 1000 دورة في الثانية، ويمكنها تطبيق عزم دوراني يفوق 5000 pNnm. يوجد ما بين عشرة إلى خمسة عشر محركاً سوطياً (Flagellar motors) تعمل في الوقت نفسه داخل خلية بكتيرية وحيدة. عندما توجِّه حركة المحركات السائل عن الخلية، تتجدل السياط وتدور بانسجام، وتقود الخلية باتجاه واحد. بعد فترة من الوقت، تعكس المحركات اتجاهها، وينفك تشابك الخييطات، و"تتقلّب" الخلية. ثُمّ تُقلع المحركات إلى الأمام، وتشرع الخلية في اتجاه عشوائي جديد. بهذا الأسلوب، يمكن للخلية الجرثومية أن تستكشف بيئتها الموضعية، مختبرة شروطاً كيميائية متنوعة.

ولقد جرت، فقط مؤخراً، دراسة مثال آخر ممتاز على محرك غير تقليدي. يأخذ محرك التغليف ملتهم الجراثيم الدنا البابي ϕ29 (ϕ29 portal DNA) الدنا الفيروسي ويوضبه إلى داخل حاويته البروتينية عند الكثافة البلورية تقريباً.[12] يدوِّر المحرك دورياً نقطة تلامسه مع جديلة الدنا. ولمّا كان الدنا لولبي الشكل، تحولت هذه الحركة الدائرية إلى حركة خطية فيتوضب الحمض النووي داخل الكبسولة الفيروسية. يجب أن يعمل المحرك مُعاكساً للضغط العالي الناشىء من التناقص الكبير في الأنتروبيا ومن الطاقات الكهربائية الساكنة العالية الداخلة في هذا التوضيب العالي الكثافة لدنا مشحون سلبياً. تبيِّن دراسات أجريت في الآونة الأخيرة على جزيء وحيد أن للمحرك قوة إيقاف قدرها 55 pN، وهي القوة المقاسة الكبرى حتى هذا التاريخ.

4.22 التقانات الحيوية للمحركات البروتينية

Biotechnology of motor proteins

تحدث سيرورة تصنيع البروتين الطبيعي من خلال عملية نسخ الدنا DNA إلى الرنا RNA، ثُم ترجمة الرنا إلى بروتين. ما أن يُصنع البروتين، حتى ينطوي في شكل وظيفي، جاهز للعمل في دعم الخلية وكامل الكائن الحي. لدراسة أو هندسة محرك بروتيني منتقى، يمكن تنقيته من كائنه الحي الأصلي (عملية طويلة ذات إنتاجية منخفضة في الغالب) أو يمكن نسخ ترميز مورثاته إلى نظام تعبير بروتيني (Protein expression system). أنظمة التعبير البروتينية قادرة على إنتاج البروتين بكفاءة عالية، وكميات كبيرة، وبشروط أقل صرامة.

ما أن يجري التعرف على المورثة العازلة للبروتين وسلسلتها، حتى يصبح بالإمكان هندسة البروتين مورّثاتياً، ومن ثَم تعديل سلسلة الحموض الأمينية للبروتين. يمكن لهذه التعديلات أن تغيِّر المجموعات الوظيفية، أو أن تغيِّر الحالة المطوية (Folded state) للبروتين، أو تساعد في تنقية البروتين. بعد الإنتاج، يجب استخراج البروتينات وتنقيتها، وفصلها عن الآلاف من البروتينات الأخرى الموجودة في الخلايا المضيفة. يمكن بعدئذ استعمال تقنيات كيميائية حيوية لتعديل البروتينات المنجزة عبر إضافة، أو تعديل أو إزالة زمر كيميائية في البروتين.

1.4.22 بيولوجيا إنتاج البروتين: من الدنا إلى البروتين

Biology of protein production: from DNA to protein

يجري ترميز البنية الأوّلية الخطية لبروتين في السلسلة المزدوجة الأساسيّة للدنا DNA الذي يُرمّز مورّثة البروتين. يوجد أربعة أسس مختلفة، الأدينين (A) والسيتوزين (C) والجوانين (G) والثايمين (T)، التي يؤلّف كل منها روابط هيدروجينية مكملة مع T وG وC وA على التوالي، في شكل الجديلة المزدوجة للدنا. بصفتها معلومات وراثية، يجري تجميع السلسلة في وحدات أساسية ثلاثية تسمى رامزات (Codons)، ترمّز كلُ واحدة منها حمضاً أمينياً بعينه. ولما كان هناك 20 حمضاً أمينياً فحسب، توجد لبعضها أكثر من رامزة واحدة. يُشار إلى بداية المورثة بالرمز AUG وإلى نهايتها بأحد الرموز UAA، أو UAG، أو UGA.

يبدأ التعبير المورثاتي (Genetic expression) عندما يرتبط بوليميراز الرنا في موقِع معزِّز قبل رامزة البدء ويصنع نسخة عن الدنا وحيدة الجديلة في هيئة رنا (يسمى رنا مِرسال (Messanger RNA) أو mRNA) ويستمر بذلك إلى أن يصل إلى رامزة الإيقاف (Stop codon). يُغذى الرنا المرسال في الريبوزوم (Ribosome)، حيث يُهجّن معه رامزات رنا مُتمّمة (تسمى رنا انتقال (Transfer RNA) أو tRNA) مقترنة بأحماضها الأمينية الموافقة. يربط الريبوزوم ربطاً تشاركياً الحمض الأميني الجديد إلى نهاية سلسلة البيبتيد النامية وتستمر السيرورة.

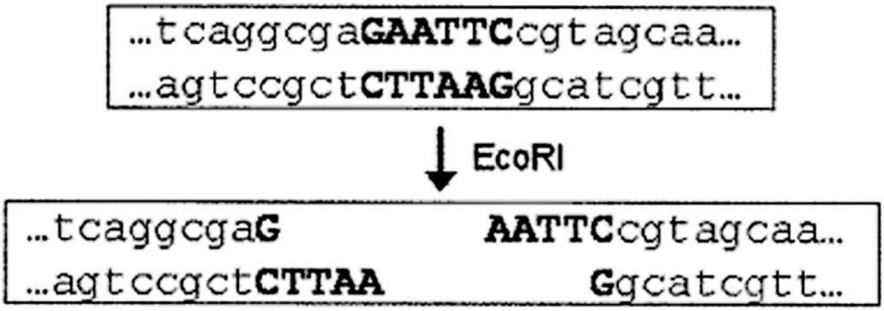
يُنتِج الريبوزوم سلسلة خطية من البيبتيدات التي هي بروتينات ممسوخة (غير مطوية). انطلاقاً من الحموض الأمينية الطبيعية العشرين الشائعة يأتي التنوع الغني للبنى البروتينية: لكل حمض أميني سلسلة جانبية ذات زمرة وظيفية مختلفة تتفاعل بأسلوب مختلف مع البيبتيدات المجاورة والبيئة الخارجية من ليبيدات وأيونات، وماء. وبنتيجة هذه التفاعلات المتبادلة، ينطوي البروتين على نفسه في شكل متوازن يجعل طاقته الحرة أصغرية. يُملي الشكل الناتج للبروتين وظيفته.

2.4.22 لمحة قصيرة عن تقانة إعادة تجميع الـ DNA
A short overview of recombinant DNA technology

للجراثيم، مثل الإشيريشيا القولونية (Escherichia coli)، مورثات (Genome) أصغر بكثير وبنية خلوية أبسط من بنية الخلايا الحقيقيات النواة (Eukaryotes). لقد جرت دراسة الإشيريشيا القولونية دراسة معمّقة من وجهة نظر علمَي الحياة والوراثة وفهمت فهماً جيداً. عندما تنمى في شروط أمثلية، يمكن أن يتضاعف عددها كل خمس دقائق. تجعل هذه العوامل منها نظاماً قوياً ومتعدّد الاستعمال في الهندسة الوراثية والتعبير البروتيني.

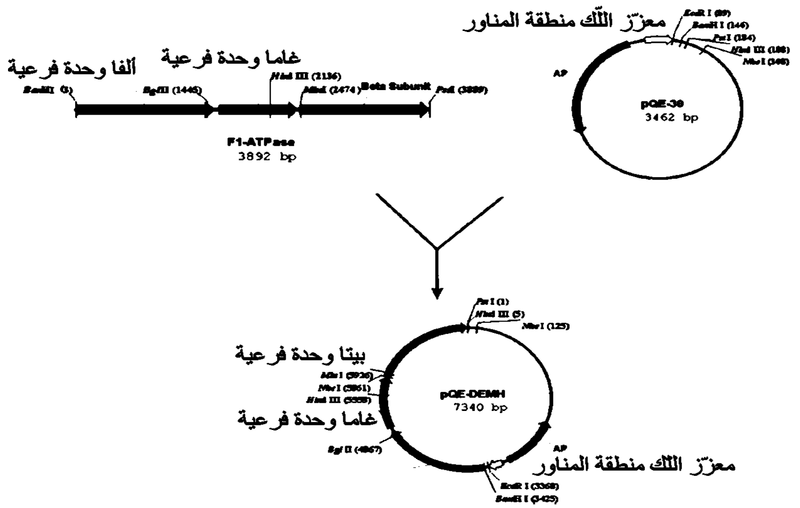
تبدأ سيرورة الهندسة الوراثية بعزل واستخراج المورثة موضع الاهتمام من الدنا المضيف. يُهضَم الدنا المضيف بأنزيمات التقييد (Restriction enzyme)، وهي بروتينات تفصم جديلة الدنا المزدوجة عند سلاسل قاعدية مزدوجة محددة، مولّدة "نهايات دبقة" (Sticky ends) تتهجن بيسر مع التسلسلات المتممة المولدة بالتقنيات نفسها (الشكل 4.22).

إذا دُمج الدنا الذي يحتوي الموروثة موضع الاهتمام مع دنا آخر معدل بأنزيم التقييد نفسه، يمكن للموروثة أن تتهجّن مع هذا الــ DNA. يمكن إنتاج هذا الــ DNA المسخ الجديد إنتاجاً كمياً باستعمال تفاعل بوليمراز متسلسل (Polymerase chain reaction – PCR)، وهي تقنية مخبرية معيارية قادرة على مضاعفة كميات ضئيلة من الدنا أكثر 10^{12} ضعفاً.



الشكل 4.22 سلسلة جديلة *DNA* مزدوجة تحتوي على تسلسل ستة نيوكليوتيدات (مبينة بأحرف بارزة) يتعرفها أنزيم التقييد *EcoRI*. يعمل *EcoRI* على قص الجديلة على النحو المشار إليه، ويصنع "نهاية دبقة" ذات ألفة عالية لمتمماتها. يمكن لخليط من جديلتين مختلفتين مقطوعتين بأنزيم التقييد نفسه أن يؤدي إلى مسوخ: وهي سلاسل تحتوي على دنا من مصدرين مختلفين.

يمكن استعمال تقنيات إعادة التجميع لإقحام الموروثة موضع الاهتمام في بلازميد (Plasmid) (الشكل 5.22). يعرف الإقحام المباشر لمقطع من مادة وراثية في تسلسل آخر باستعمال هذه التقنية باسم توليد الطفرات الشريطي (Cassette mutagenesis). عندما يصبح هذا البلازميد المُهندَس تاماً، يمكن إقحامه في خلية جرثومية يمكنها التعبير عن المعلومات الوراثية الموجودة داخلها، مما يؤدي إلى إنتاج البروتين المعيَّن. وإذا صادف أنّ بعض الحموض الأمينية غير موجودة أو موجودة في مواقع غير ملائمة من البروتين يمكننا تغيير سلسلة النيوكليوتيد لإضافة، أو لطرح، أو لاستبدال ببيتيدات متنوعة في التسلسل الأولي للبروتين باستعمال تقنية توليد الطفرات الموجه نحو الموقع (Site-directed mutagenesis)،[5] وهي تقنية سهلة ومفيدة لإجراء تغييرات تتطلب عدداً صغيراً من الببيتيدات.



الشكل 5.22 إقحام مورثة F_1-ATPase في بلازميد. تحاط المورّثة التي ترمّز المحرك بموقعَي أنزيم تقييد هما BamHI و PstI. يحوي البلازميد pQE-30 عدداً من مواقع التقييد، من ضمنها BamHI و PstI وترميز مورّثة لمقاومة الأمبيسيلّين (الأمبيسيلّين هو مضاد جرثومي قوي). تؤدي حضانة المورثة والبلازميد مع أنزيمات التقييد إلى بلازميدات جديدة تحتوي على مورثة ATPase. إنّ إقحام هذه البلازميدات في خلايا وتنمية هذه الخلايا في أوساط تحتوي الأمبيسيلين تنتقي فقط الخلايا الحاوية على المورثات الجديدة. تحث إضافة الـ IPTG لزراعة الخلية تعبير المورثات بعد معزّز اللَّك (المترجم: الخاص بنقل واستقلاب اللاكتوز) lac promoter ، وهو في هذه الحالة، المورثات المُرمِّزة للوحدات الفرعية α و β و γ لـ F_1-ATPase .

لما كانت الخلايا الجرثومية تتكاثر نموذجياً في دقائق، يمكن تنمية كميات كبيرة من الخلايا الجرثومية المحتوية على المورثة الغريبة في وقت قصير. وباستعمال مورثة أخرى تعزِّز تعبير البروتين، وهي أوبرون اللَّك (Lac operon)، يمكن صنع كميات كبيرة من البروتين المرغوب بإضافة إيزوبروبيل-β-D-ثيوغالاكتوبيرانوسايد (IPTG)، الذي يرتبط مع جزيء يكبح هذه المورثة. بعد إضافة IPTG، يمكن لكل خلية الإفراط في التعبير عن المورثات الموجودة بعد اللَّك في البلازميد المُقحَم، بكميات تصل إلى 50% من إجمالي البروتين المُنتج في الخلية.

3.4.22 الكيمياء الحيوية: تعديل في مرحلة ما بعد الإنتاج

Biochemistry: post-production modification

ما أن يجري الحصول على المحرك البروتيني ومورثته، بكميات كافية لإجراء التجارب، حينها يمكن تعديل البروتين لتسهيل التعامل معه وتمكين ربطه الدقيق بمكوّن

جهاز آخر أو بسطح ركيزة. أحد السبل لتحقيق ذلك هو التعديل الكيميائي الحيوي المباشر،[13] باستعمال زمر تفاعلية موجودة طبيعياً على البروتين. ولكن، تقدم البروتينات خيارات محدودة للتفاعلات الكيميائية ذات الموقع المحدّد. تتعقد التفاعلات مع زمر أمينو أو كربوكسيل طرفية بوجود أحماض أمينية مثل الليزين (Lysine) والجلوتامات (Glutamate)، التي يمكنها التداخل مع المتفاعلات المعدّة للزمر الطرفية. غالباً ما يستعمل الربط الكيميائي العشوائي لهذه الزمر بهدف ربط البروتين بالسطوح.[14] ولكن، يمكن أن ينتج من تثبيت البروتين أو تشبيكه أثناء التعديل تغيير في طبيعته أو تعديل في نشاطه الوظيفي.[13] الأحماض الأمينية الأليفاتية (Aliphatic) هي نسبياً خاملة كيميائياً، وغالباً ما يكون من المتعذر الوصول إليها نتيجة كراهيتها للماء. يقدم السيستيين (Cystein)، مع زمرة السلفهدريل (الثيول) الفريدة، فرصاً لإجراء تعديل كيميائي في الموقع المحدّد. وهو غالباً ما يستعمل لربط أصباغ فَلْورية (Fluorescent dyes)، وجزيئات حيوية وبروتينات أخرى باستعمال كسارات كبريت نوعية مثل الماليميدات (Malemides) و سلفونات الڤينيل (Vinylsulfones). من السهل هندسة البروتينات التي تحتوي على أعداد صغيرة من السيستيينات غير المهمة بنيوياً: يمكن تحويل بقايا السيستيين ذات المواقع غير الملائمة التي تظهر طبيعياً إلى ببتيدات خاملة كيميائياً، وكذلك يمكن تحويل ببتيدات خاملة إلى سيستيينات في المواقع المرغوبة على البروتين.

يمكن أيضاً صنع روابط في مواقع نوعيّة من البروتينات بواسطة سبل حيوية بحتة. الستربتاڤيدين (Streptavidin) هو بروتين ذو أربع جيوب رابطة ترتبط بقوة وبشكل نوعي بجزيء البيوتين (Biotin) الحيوي.[15] تنتج قوة الترابط القوية من الدرجة العالية لتطابق السطح، التي تسمح لعدد كبير من الروابط الضعيفة أن تتعاون. وإضافة إلى ذلك، تسمح مواقع الارتباط الأربعة بوصلات بيوتين – ستربتاڤيدين – بيوتين. ونتيجة لذلك، يتمتع هذا النظام القوي بشعبية كبيرة، والبيوتين المُحمّل بوظائف متاحة تجارياً مع كيميائيات ربط متنوعة.

تَستعملُ طريقةٌ أُخرى قوية ومتعددة الاستعمال لربط البروتين المفعولَ المتبادل بين مستَضِدّ /جسم مضاد. الأجسام المضادة (Antibodies)، التي ينتجها نظام المناعة، هي جزيئات لديها مناطق ذات ألفة عالية لمستضِدات (Antigens) نوعية وليس لأي جزيئات أخرى. يمكن استعمال عزل وتعديل الأجسام المضادة هذه لربط مضاد المورّثة بسطح خارجي. هناك أيضاً بروتينات تتصل سطحياً مع جزيئات حيوية نوعية في سياق النشاط

الصحي الطبيعي. فمثلاً، البروتينات المغطاة بالأكتين (Actin-capping)، والبروتينات التي تغطي نهايات خييطات الأكتين، تنوّي البلمرة وتمنع إزالة البلمرة.[16] يمكن أن يكون عزل أو تعديل بروتينات التغطية هذه مفيداً في ربط نهايات نوعية من خييطات الأكتين إلى أسطح الركيزة بطريقة مشابهة لتلك التي استعمل فيها الجسم مضاد α–تيوبولين لربط وتوجيه الأنيبيبات الميكروية على أسطح الركيزة.[17]

5.22 علوم وهندسة المحركات الجزيئية

Science and engineering of molecular motors

لمّا كان العمل الهندسي حول المحركات الحيوية حديث العهد جداً، فقد كان هناك تقدم أكثر من ذلك بكثير في علم المحركات: وضّحت دراسات مُجملة ووحيدة الجزيء أجراها كيميائيون حيويون وفيزيائيون حيويون الآليات التي بواسطتها يتحرّك بعض من هذه المحركات. يمكننا من هذه التجارب، تحديد قوة الإيقاف، والسرعة في مقابل الحمولة، وغيرها من الموسطات اللازمة لتصميم جهاز ناجح واصطناعه. تألّفت الجهود الهندسية في البدء من براهين لإثبات صحة المفهوم؛ ولم تُصنع أجهزة مفيدة تستعمل محركات جزيئية حتى الآن. العمل مثير للغاية بسبب التقدم السريع وما يمثله من وعد مثير. جرى أيضاً تحقيق تقدم نحو تصنيع مصادر طاقة مستدامة ذاتياً لهذه الأنظمة. يُلامس هذا القسم بعض العلوم والهندسة الحديثة والمثيرة المتعلقة بالمحركات الجزيئية.

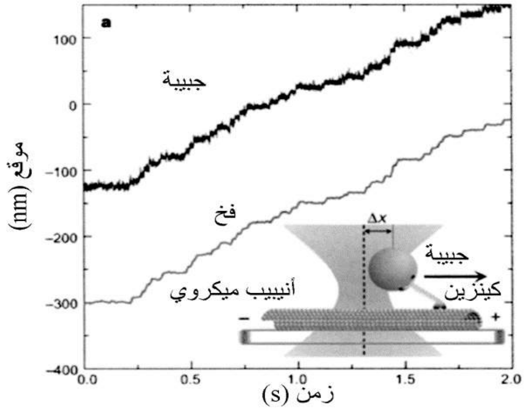
1.5.22 الفيزياء الحيوية لجزيء وحيد Single-molecule biophysics

إنّ التطورات في علم المحركات الجزيئية وتقاناتها هي في المقام الأول ناتجة من تطور الأدوات التجريبية القادرة على دراسة المحركات عند مستوى الجزيء الوحيد وتطبيقها. تركّز القياساتُ الدارسةُ للسلوك التحريكي أو الخصائص الميكانيكية للمحركات البروتينية المنفردة على قياسات متمايزة زمنياً للقوى والمسافة.[18] تتطلب هذه الأدوات، لتعمل بشكل صحيح، إقراناً دقيقاً وتوافقاً في المقاس والشكل مع الجزيئات موضع الاهتمام، وهي أيضاً أساسية في نجاح استعمال هذه البروتينات بصفتها عناصر ميكانيكية في الأجهزة المُهَنْدَسة. يمكن أيضاً استعمال هذه الأدوات التجريبية للتحقق من نجاح تجمع جهاز أو مكوِّن إفرادي وتشغيله.

1.1.5.22 ملاقط ليزرية وأنظمة قائمة على نواتئ
Laser tweezers and cantilever-based systmes

تُثبِّت طرائقُ قياس القوة البروتينَ موضوعَ الاهتمام إلى سطح متوافق وتقيس حركة هذا السطح عندما يتحرك البروتين أو يجري التعامل معه ميكانيكياً. تَستعملُ الملاقط الليزرية حزمةً ليزريةً مركّزة تركيزاً جيداً، حيث يمكن أن تصبح المادة، عند البؤرة (المحرق)، مأسورة بثبات نتيجة قوى التبعثر من هذه الحزمة.[19] يتبع مقدار القوة الآسرة (Trapping force) عدداً من العوامل مثل قدرة الحزمة، ومعاملات الانكسار، والفتحة العددية، وهلم جرا. قوة الاستعادة تشبه النابض، وهي تسمح بتحديد القوى عن طريق قياس بعد الجسيم عن مركز الفخ (Trap center). يمكن قياس إزاحات أقل من 1 nm بمعدل آلاف الدورات في الثانية باستعمال تقنيات ديودات ضوئية منفصلة أو تقنيات التوسيط الفيديوي (Video averaging). تتراوح ثوابت النابض للملاقط الليزرية عموماً بين قيمتي 0.01 pN/nm و 10 pN/nm، مما يسمح بقياس قوى في المجال 0.01 pN – 200pN.

نموذجياً، تُستعمل كريات بقياس 1 μm من السليكا أو البوليستايرين يمكن الحصول عليها تجارياً. يجري تحميلها كيميائياً بوظائف، مثل، زمر كربوكسيل أو أمينو طرفية (Endgroups). إنّ ربط محركات جزيئية أو روابط تشبيك بهذه الزمر الطرفية (كما نوقشت في القسم 3.2) أمر بسيط ويسمح بوصل المحركات البروتينية بقوة إلى الفخ الضوئي.



الشكل 6.22 قياسات موقع بملقط ليزري لكينزين يخطو على طول أنيبوب ميكروي. تُحرك التغذية الراجعة للقوة الثابتة الفخ البصري مع تحرّك المحرك، بالمُحافظة على إزاحة ثابتة للحبيبة من مركز الفخ يمكن مشاهدة خطوات بطول *8 nm*. (من K. Visscher M. J. Schnitzer, and S.M. Block, *Nature*, vol. 400 (1999), p. 6740 بإذن من Nature Publishing Group).

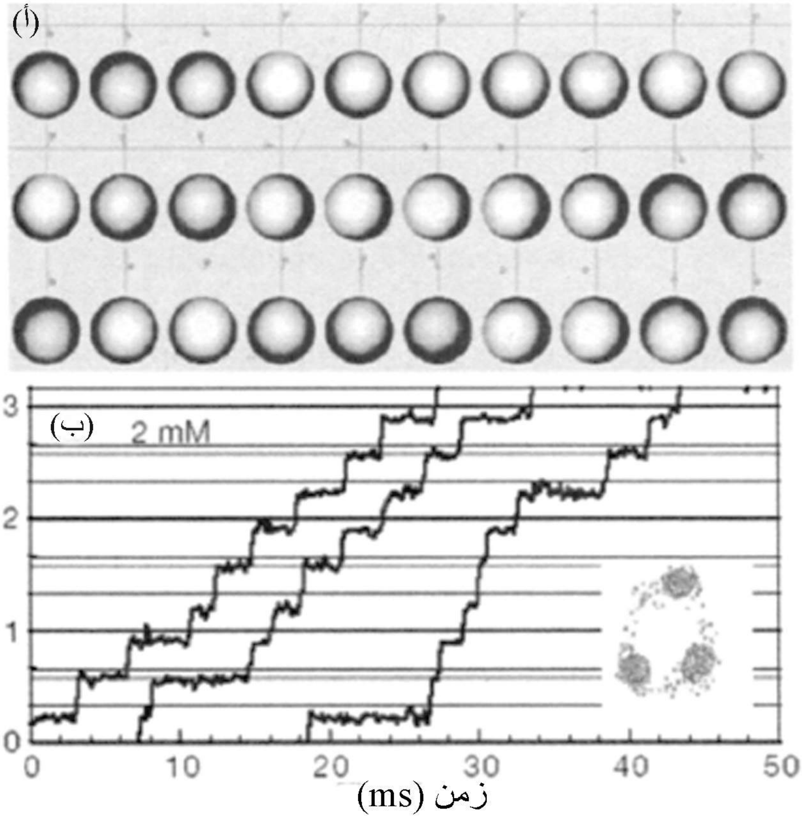
جرى استعمال هذه الأدوات استعمالاً واسعاً لقياس الخصائص التحريكية للمحركات البروتينية، فضلاً عن دراسات امتطاط الدنا DNA والرنا RNA. يبيِّن الشكل 6.22 قياسات سلوك الخطو للكينزين فوق أنيبيبات ميكروية.[8] يخطو المحرك خطوات طولها 8 nm مقابل قوة 6.5 pN، باذلاً شغلاً ميكانيكياً قدره 52 pNnm عند كل خطوة. كانت تراكيز ATP و ADP مشابهة للتراكيز الخلوية، مما يؤدي إلى كفاءة مقاسة حوالى 50%. وكانت القوة اللازمة لإيقاف الكينيزين 8 pN.

تعمل قياسات القوة والمسافة باستعمال أنظمة مبنية على ناتئ بأسلوب مماثل للملاقط الليزرية، باستثناء أن قوة الاستعادة المشابهة للنابض تنتج من الإجهاد الميكانيكي في ناتئ منحرف. نموذجياً يجري استعمال نواتئ MEMS تجارية أو إبر ميكروية من الزجاج مصنوعة حسب الطلب، مع ثوابت نابض في المجال من 10^{-3} إلى 10^{5} pN/nm. تستعمل قياسات انحراف النواتئ تقنيات تحسس الملاقط البصرية نفسها: تقيس ديودات ضوئية حركة بقعة ليزر منعكسة عن مؤخِّرة الناتئ، ويمكن للتوسيط الفيديوي أن يقيس موقع طرف الإبرة الميكروية. جرى استعمال الألياف الميكروية الزجاجية لقياس خطوات جزيء منفرد من الميوزين فوق الأكتين، فكان مقاس الخطوة 5.5 nm.[20]

2.1.5.22 الإجهاريّة البصرية والفلورية

Optical and fluorescence microscopy

إنّ استبانة المجهرية البصرية محدودة بالحيود (الانعراج)؛ ولكن ذلك يُطبّق فقط في حالة تمييز جسمين نقطيّين عن بعضهما البعض. يمكن تحسس حركة الأجسام المنفردة وقياسها بدقة نانومترية بواسطة التوسيط الفيديوي والتحليل الحاسوبي. يبيِّن الشكل 7.22 قياسات مجهرية بصرية في المجال–المعتم (Dark-field optical microscopy) لمحرك جزيئي منفرد. في هذه القياسات، جرى تعليق كريات ذهبية قياسها 20 nm بالعضو الدوار لـــ F_1-ATPase وجرى قياس دوران المحرك بمقياس زمني دون الملّيثانية عن طريق تسجيل حركة كريات الذهب.[3] التُقِطت صور الكريات بتردد قدره 8 kHz باستعمال كاميرا سريعة CCD وجرى تحويلها إلى صور رقمية وتحليلها. وتمكنت الاستبانة الزمنية العالية من تحديد الخطوات الفرعية للدوران، كل خطوة من 120^{o} تتضمن خطوتين فرعيتين من 90^{o} و 30^{o}.



الشكل 7.22 (أ) صور المجال المعتم لكريات ذهب معلّقة بالعضو الدوار لـ *F_1-ATPase*. تظهر مواقع المراكز فوق الصور مع تضخيم *3x*. الفاصل الزمني بين الصور هو *0.5 ms*. (ب) الدوران مقابل الزمن عند تركيز *ATP* قدره *2mM*. (من المرجع 3 بإذن من *Nature Publishing Group*).

وتُستَعمل أشكال أخرى من المجهرية البصرية، مثل مجهرية تباين التداخل التفاضلي (Differential Interference Contrast – DIC) والمجهرية الفلورية، استعمالاً شائعاً في قياسات اختبار انزلاق خيط الأكتين والأنيبيب الميكروي. في هذه التجارب، جرى ترسيب مرج (Lawn) من الكينزين أو الميوزين على سطح شريحة مجهر في خلية تدفق. ثُم جرى إدخال الأنيبيبات الميكروية وخييطات الأكتين، بالترتيب، في خلية التدفق بالترافق مع ATP، وجرى تصور الحركة الناتجة للخييطات وتسجيلها. يمكن دراسة السرعة الانزلاقية للخييطات بدلالة تركيز المحرك، أو تركيز الوقود، أو طفرات نوعية في المحرك المصمم لتفحّص وظيفة البروتين.

3.1.5.22 نقل الطاقة بالفلورة الرنينية (FRET)
Fluorescence Resonant Energy Transfer (FRET)

التقنية الثالثة القادرة على قياس المسافات النانومترية هي نقل الطاقة بالفلورة الرنينية (Fluorescene Resonant Engergy Transfert-FRET)،[21] التي تستعمل نوعين مختلفين من حاملات الفَلْورة (Fluorophores) على الجزيئات موضوع الاهتمام. يجري اختيار أطياف الإثارة والإصدار لحاملات الفَلْورة بحيث تنتقل الطاقة الناتجة من إثارة حامل الفلورة ذي التردد الأعلى إلى حامل الفلورة ذي التردد الأخفض عندما تكون الجزيئات قريبة كفاية. يضمن الاختيار المناسب لحاملات الفلورة، أن تُحدِث إثارة الجزيئات ذات التردد الأخفض فقط في هذه الشروط.

إذا كانت هذه الجزيئات واقعة على بروتين ميكانيكي، يمكن لحركة هذا البروتين أن تجعلها تقترب من بعضها أو تبتعد، و تُولِّف، من ثَمّ شدة الانتقال الرنيني. بإثارة أول جزيء وبقياس انبعاث الثاني، يمكن تحقيق نسبة عالية من الإشارة إلى الضوضاء. إنّ شدةَ الضوء المنبعث قياسٌ مباشر للمسافة بين حاملي الفلورة. جرى استعمال هذه التقنية لقياس الحركة الميكانيكية لمحركات بروتينية ميوزينية منفردة تخطو على طول خييط أكتين.[22] إنّ قياسات التجاور بين الأجزاء المختلفة للمحرك خلال مراحل مختلفة للدورات التحفيزيّة والميكانيكية مهمة في توضيح آليات حركة المحرك.

2.5.22 الأجهزة المهندسة Engineered devices

بالإضافة إلى التجارب التي توضِّح آليات المحركات البروتينية، هناك اهتمام متزايد في استكشاف إمكانيات استعمالها بصفتها عناصر مولّدة للقوى في أجهزة مُهندَسَة. لكي يحصل ذلك، يجب أن تتصل هذه البروتينات مع مكوِّنات ميكانيكية أخرى متموضعة في الأمكنة المرغوبة على الركيزة. ويجب أن يكون مقاس هذه المكوِّنات، وثوابت القوة الموافقة لوصلاتها، متوافقةً مع القوى التي يولّدها المحرك، ويجب أن تكون الوصلات نفسها من القوة بما يكفي لتمكين الجهاز من العمل لفترة طويلة بقدرٍ كافٍ.

بدأ عدد من المجموعات بتطوير أجهزة هجينة تتضمن محركات بروتينية عن طريق دمج تقنيات صناعة أنصاف الموصلات والتقانة الحيوية الحديثة. لقد أثبتوا باستعمال الميوزين، والكينزين والـــ F_1–ATPase أنه بالإمكان التحكم بموقع المحركات الحيوية ونشاطها عند دمجها مع مكوِّنات غير عضوية في بيئة غير حيوية بالكامل.

1.2.5.22 تصنيع مكوّنات لاعضوية

(Manufacturing of inorganic components)

يجري عادة تنميط المكوّنات اللاعضوية باستعمال الليثوغرافيا البصرية التقليدية أو ليثوغرافيا الحزمة الإلكترونية (الموصوفتان في الفصل الأول). وهناك تنويعات ممكنة على السيرورات التركيبية والليثوغرافية عبر تقانات تصنيع بديلة، مثل النقش الليثوغرافي،[23] والطباعة التلامسية الميكروية،[24] وليثوغرافيا الحبر النفاث،[25] وغيرها. اختيرَت مقاسات وأشكال هذه المكوّنات اللاعضوية لتكون متوافقة مع وظيفة وقدرات الجهاز المصممة. بتعديل خصائص سطح هذه المكوّنات بواسطة كيمياء المواد أو ترسيبها، يمكن ترسيب البروتينات بدقة تصل إلى عدّة عشرات من النانومترات، حيث تتغير الدقة المكانية للتعليق مع مقاس المنطقة المحدّدة.

عندما يجري تعديل سطوح هذه المواد اللاعضوية كيميائياً، تصبح أكثر أو أقل طواعية لترافق البروتين. يمكن استعمال تفاعلات نوعية أو لا نوعية لتعليق البروتينات في المكان المرغوب ومنعها من الارتباط بالأمكنة غير المرغوبة. لكل من هذه التفاعلات مزاياه وعيوبه الفريدة. يقتضي الترابط النوعي ترافقاً دقيقاً لزمرة وظيفية على البروتين مع زمرة وظيفية على السطح. السطوح الأكثر شيوعاً لإحداث هذه الترابطات هي الأكاسيد والذهب. زمرة الهيدروكسيل التي يقدمها أكسيد السليكون هي نسبياً غير تفاعلية مع البروتينات والجزيئات الحيوية. يجري بسهولة تغيير زمرة السطح عبر تكوين طبقات أحادية ذاتية التجميع (Self-assembled monolayers–SAMs) من جزيئات خطية ثنائية الوظيفة،[26] مثل مركبات السيلان (Silanes)، التي لها طرف تفاعلي مع زمر السطح OH− وطرف آخر ذو وظيفية متغيرة. بهذه الطريقة، يمكن تحويل السطح الهيدروكسيلي إلى سطح أميني، أو إلى سطح كربوكسيلاتي (Carboxylate)، أو إلى سطح كاره للماء، وهلمّ جرا. يرتبط الذهب خصوصاً وبقوة بزمر سلفهدريل ويمكن، بالمثل، تعديل وظيفية السطح في السطوح الذهبية باستعمال الثيولات ثنائية الوظيفة.

ينشأ الارتباط غير النوعي (Non-specific) من مفاعيل متبادلة عامة، يمكن أن تحصل بوجود قوى فاندر وولز (Van Der Waals)، أو قوى كارهة للماء، أو كهربائية ساكنة، بين البروتين والسطح تكون كبيرة بقدر كاف لتثبيت حركة البروتين. التفاعلات

المتبادلة غير النوعية مفيدة من حيث كونها توفر طريقاً سهلة لربط الجزيئات الحيوية بسطوح غير عضوية. ولكن، يمكن لهذه السهولة أن تطرح مشكلة أيضاً، إذ ستخضع البروتينات الأخرى في المحلول –مثل البروتين المستهدف– إلى التجاذب نفسه مع السطح. يمكن أيضاً استعمال ذلك لمنع بروتين من الارتباط. يمتلك ألبومين المصل البقري (Bovine serum albumin – BSA) إمكانية ترابط لا نوعي كبيرة جداً، ويمكن أن يتداخل تنافسياً مع الامتزاز غير النوعي للبروتين الثاني. حضانة الـــ BSA المترافق مع البيوتين (Biotin) هي أيضاً طريقة سهلة لإنتاج سطوح مُعالَجة بالبيوتين.[27] يمكن أيضاً أن تتأثر خصائص الالتصاق غير النوعي بتغيير كيمياء السطح. فمثلاً، يعلّق ترافق (Conjugation) مركب ثنائي إيثيلين ثلاثي أمينوبروبيل ثلاثي ميثوكسي سيلان (DETA) إلى سطوح أكسيد السليكون ست زمر أمينو لكل زمرة هيدروكسيل سطحية مُعالجَة بالسيلان. عند القيمة الفيزيولوجية للرقم الهيدروجيني (pH)، يمكن أن يمثل هذا شحنة موجبة كبيرة إلى حدّ ما تجذب البروتينات المشحونة أو تدفعها.[28] وبأسلوب بديل، إنّ تغطية السطح بطبقات أحادية ذاتية التجميع SAMs من مشتقات البولي إيثيلين غليكول Poly(ethyleneglycol) PEG، تُنقِص أيضاً ذلك الميل للارتباط غير النوعي.[29] تجعل طبقات PEG السطوح مقاوِمة لامتزاز البروتين، لأنها تمنع البروتين من الوصول إلى السطح. يرجع ذلك جزئياً إلى التنافر الفراغي (Steric) للبوليميرات الطويلة، وكذلك إلى مدى ميل البوليمرات للماء، مما يكوِّن طبقات مائية بينية مستقرة تمنع بروتينات المذيب من أي تفاعلات سطحية.[30]

بدلاً من هندسة السطح كيميائياً، يمكن تعديل البروتين نفسه بإدخال الحموض الأمينية النشطة في البروتين بأسلوب كيميائي أو حذفها، كما نوقش في القسم 2.2. إنّ إضافة بقايا هيستيدين متكررة هي تقنية مُثبتَة في الكيمياء الحيوية لتنقية البروتين، لأن هذه التكرارات تكوّن روابط قوية مع معقدات أيونات معدنية[31]، وهي لا تحصل طبيعياً. أظهرت الأعمال الأخيرة أيضاً ألفة واسمات (Tags) الهستيدين لركائز معدنية صلبة متنوعة.[32] اكتُشفَتْ تسلسلات ببتيدية قصيرة تلتصق خصوصاً بالذهب والكروم،[33] وأكسيد الحديد،[34] وأنصاف موصلات متنوعة (Si(100 و InP(100) و GaAs(100) و GaAs(111)A و GaAs (111)B) .[35] بُدِئ حديثاً باستثمار هذه التقنية لربط البروتينات إلى ركائز صلبة لاعضوية وكانت قد استعملت سابقاً في تجميع جسيمات ميكروية من مواد مختلفة.[36]

2.2.5.22 الأجهزة Devices

إنّ تصميم المكونات المصنعة ذات الكيميائيات البينية المرغوبة وتجميع هذه المكوِّنات مع المحركات البروتينية المُهندسة هي الخطوات الأولى نحو تركيب أجهزة نانوية هجينة مفيدة. طُبِّقت التقنيات الموصوفة أعلاه في جهود أولية لدمج المحركات الجزيئية في أجهزة مُهندسة.

2.2.5.22.أ المحركات ذات الخطو الخطّي Linear stepping motors

الأنظمة الانسحابية (Translational) الطبيعية التي تستعمل الكينزين والأنيبيبات الميكروية متعددة الاستعمالات جداً. تتحكم مثل هذه الأنظمة بالتنظيم الحيوي لنقل مختلف الحمولات من موقع إلى آخر، والتجميع النشط للأنيبيبات الميكروية وفكّ تجميعها، والسيرورات المعقدة مثل انقسام الخلايا. إنّ النسخ الهندسية البسيطة من هذه الأنظمة هي خطوة أولى نحو استنساخ السيرورات الطبيعية لأغراض اصطناعية وتكييفها.

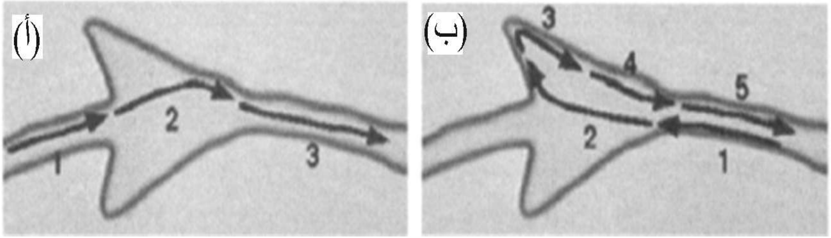
تركزت الجهود الأولى على ترسيب المحركات والمسارات على ركائز منمطة. باستعمال تفاعل كاره للماء بين البروتينات وركيزة منمطة، جرى ترسيب الكينزين والميوزين على طول اتجاهات سابقة التعريف بواسطة ترسيب قَص (Shear deposition) لبوليمير بولي(رباعي فلور الإيثيلين) (PTFE) على ركيزة من الزجاج.[37,38] ينتج من حضانة المحركات متبوعة بإضافة الخيطات المتممة وATP انسحاب على طول اتجاه اصطفاف PTFE. استُعمِل التفاعل الكاره للماء أيضاً لترسيب الميوزين في خطوط عرضها 10 µm من مادة متبلمرة بحزمة إلكترونية.[39] لوحظ أكتين موسوم بالفَلْورة يتحرك على طول الخطوط بعد إضافة الــ ATP. استعملت استراتيجيات أخرى للترسيب المباشر لأنيبيبات ميكروية التفاعلات المتبادلة الكهربائية الساكنة بين الأنيبيبات الميكروية المشحونة سلبياً وطبقات SAMs من DETA مشحونة إيجابياً.[17,28] ولقد استعمل بحثٌ حديث مؤخراً الكينزين والأنيبيبات الميكروية في استكشاف هندسة نقل المواد. وجرى عرض نظام شُغِّلت ميكروياً فيه رقاقات سليكون باستعمال الليثوغرافيا البصرية وطليت بالكينيزين.[40] حُضِنَت الأنيبيبات الميكروية في مائع خلية مع سطوح مطلية ببوليمير DETA. نتجت من إدخال رقاقات الكينيزين في دفق الخلية متبوعاً بإضافة ATP حركة انسحاب ودوران للرقاقات.

ولما كان الكينزين ينسحب بأسلوب وحيد الاتجاه، لن يعمل أي نظام نقل جيداً بدون الاصطفاف والتوجيه السليمين للأنيبيبات الميكروية. لمعالجة هذه المشكلة، جعل

هيس Hess وزملاؤه الأنيبيبات الميكروية تصطف باستعمال تصادمات مستحثة – تحركياً مع سطوح منمطة.[41] لقد جرى امتزاز الكينيزين في أقنية منمطة مصنعة ميكروياً من البولي يوريثان بعرض 2 μm وعمق 1 μm. عندما تصطدم الأنيبيبات الميكروية بجدران القناة تنحرف باتجاه القناة. هذه طريقة ممكنة لتحضير أنماط محددة من الأنيبيبات الميكروية المصطفة. في هذا النظام، أيّ أنيبيبات ميكروية لا تبدأ من الاصطفاف المنمط المطلوب، ولكنها تكتسبه بنتيجة حركتها.

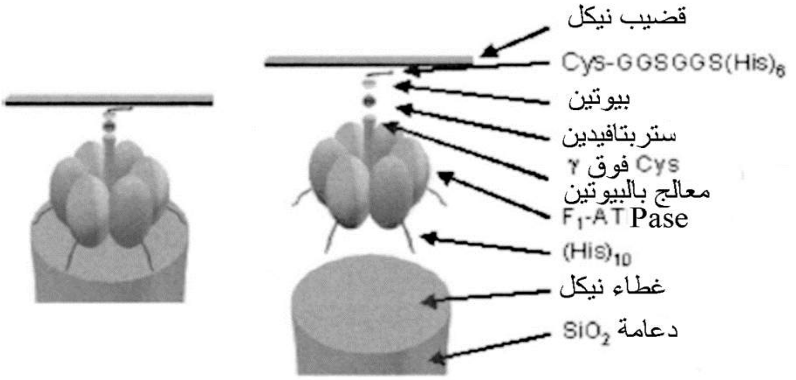
ومع أنه بإمكان هذه الركائز المنمطة جعل الأنيبيبات الميكروية تصطف، ولكنها لا تكون موجّهة. بجعل الأنماط المشغّلة ميكروياً غير متناظرة، يصبح من الممكن صف الأنيبيبات الميكروية وتوجيهها. يبين الشكل 8.22 صورة مجهرية بصرية لأنماط في مادة متبلمرة ضوئياً بسماكة 1 μm.[42] بإنشاء أنماط غير متناظرة، يمكن للاصطدامات مع الجدران الجانبية للمادة المتبلمرة ضوئياً أن تصحح حركة الأنيبيبات الميكروية وتدفعها جميعاً للحركة في الاتجاه نفسه. ينتج من ذلك اصطفاف وتوجيه للأنيبيبات الميكروية. التثبيت اللاحق للأنيبيبات الميكروية بالسطح، سيُجبر لاحقاً أي كينيزين حامل لحمولة أن يتقدم باتجاه وحيد على طول اتجاه النمط.

كما جرى بنجاح تحقيق التوجيه الموجّه باستعمال تدفق مائع. فقد صفّ ستراك (Stracke) وزملاؤه ووجهوا أنيبيبات ميكروية منزلقة فوق كينزين في خلية تدفق.[43] واستَعملتْ مُقاربة أكثر توجيهاً أجساماً مضادة نوعية للطرف "زائد" من الأنيبيب الميكروي.[17] في هذه التجارب، جرى طلاء السطوح بعامل توتر سطحي (Surfactant) يحوي ربيطات Ni-NTA جرى ربطها بجسم مضاد α – توبولين موسوم بالهيستيدين. إنّ إدخال أنيبيبات ميكروية داخل هذه الغرفة يربط الطرف "زائد" الحاوي على α–تبوبولين من الأنيبيبات الميكروية إلى السطح بنقطة واحدة، مما يسمح للمائع المتدفق أن يصف الأنيبيبات الميكروية ويوجهها.



الشكل 8.22 تصنِّف "السقاطات" *(Ratchets)* المنمّطةُ الأنيبيباتِ الميكرويةَ. نتيجة عدم تناظر تنميط المادة المتبلمرة ضوئياً تخرج إلى اليمين الأنيبيبات الميكروية الداخلة إلى المنطقة المثلثة بقطع النظر عن الجهة التي دخلت منها (المرجع 42، بإذن من جمعية الفيزياء الحيوية).

أدخل العمل اللاحق في مجال هندسة نظام الكينزين والأنيبيب الميكروي التحكم الضوئي عن طريق استعمال ATP مأسور في قفص.[41] الـ ATP المأسور هو شكل من الـ ATP غير قابل للتحلل المائي يمكنه أن يصبح نشطاً عند إضاءته بضوء فوق بنفسجي.[44] يكسر الضوء الروابط المكوِّنة للقفص ويحرر الـ ATP ليتحلل مائياً. بعد تعريض الـ ATP المأسور لنبضة متحكم بها من الضوء فوق البنفسجي، جرى تنشيط الكينزين لفترة زمنية محددة (نبضة من 30 ثانية تحرِّر 20% من الـ ATP المأسور في النظام)، ولوحظ انخفاض سرعة الكينزين نتيجة انخفاض تركيز الـ ATP الذي تلا توقّف كل نبضة.



الشكل 9.22 إلى اليسار تصوير لجهاز نانوي جزيئية حيوية هجينة مجمعة قائمة على محرك دوار من نوع *F_1-ATPase* (ليست بالمقياس الصحيح). إلى اليمين: نظرة مُضخّمة تبين جميع المكوِّنات البنيوية والرابطة. يتجمع الجهاز ذاتياً في عدة خطوات.

2.5.22.ب أجهزة نانوية هجينة قائمة على F_1-ATPase
F_1-ATPase-based hybrid nanodevices

هناك أيضاً نجاحات حديثة تركزت حول تكوين أجهزة هجينة باستعمال F_1-ATPase. جرى تكوين الأجهزة بتعليق المحركات البروتينية إلى ركيزة منمّطة، ثُمّ ربط قضبان من النيكل مُشغّلة نانوياً إلى العضو الدوار للمحرك. باستعمال العديد من التقنيات المذكورة سابقاً، جرت هندسة جميع أجزاء الجهاز: الترميز المورثاتي للبروتين، والبروتين المصنَّع، والمكونات اللاعضوية للجهاز. وبواسطة المجهرية الفيديوية، لوحظت القضبان تدور بعد إضافة ATP، واشتغلت عدة ساعات قبل أن تنعطب.[45]

صُمِّمت الأجهزة (الشكل 9.22) لكي توضع بدقة في أمكنة محددة على سطح الركيزة، مرتبةً بتنميط دوائر أقطارها 50 nm من النيكل فوق ساترة زجاجية باستعمال ليثوغرافيا الحزمة الإلكترونية. تضمن المقاسات الصغيرة للدوائر أرجحية تعليق محرك واحد في كل منطقة. حثّت المخاوف من التفاعلات السطحية للقضيب الدوار أثناء دوران الجهاز على تنميش السطح الزجاجي المنمط بعمق قدره 100 nm. ولما كان النيكل مقاوماً لهذا التنميش، تكونت دعامات ذات غطاء من النيكل. ولتمكين تعليق انتقائي للمحركات بمناطق النيكل، جرت هندسة واسمات $(Histidine)_{10}$ وراثياً في أسفل أساسات الوحدات ألفا و بيتا الفرعية للبروتين.

أصبح تعليق قضيب النيكل بوحدة غاما الفرعية ممكناً باستعمال كيمياء الكبريت على السيستيين (Cysteine) الموجود في وحدة غاما الفرعية بأسلوب غير طبيعي. يحتوي نوع F_1-ATPase "البري" على السيستيين متموضعاً في غير المكان المرغوب وتحديداً عند كل وحدة ألفا فرعية، جرى استبدال السيرين (Serine) بها عند طريق استعمال تقنية توليد طفرات موجّه نحو الموقع. وجرت الاستعاضة عن السيرين بسيستيين آخر فوق "قمة" العضو الدوار. بعد هذه التغييرات، جرى إدخال البلازميد المعدَّل (انظر الشكل 5.22) المحتوي على مورِّثة الـــ F_1-ATPase في نظام تعبير جرثومي وصُنِّع البروتين بكميات كبيرة. توبِع التعديل الكيميائي للبروتين المجمع ذاتياً والمنفرد بتعليق البيوتين ماليميد إلى السيستيين غاما، ولحق ذلك الربط بالستربتاڤيدين، وحُضنت بعدئذ المحركات المعدلة مع الدعامات من النيكل.

صُنعت قضبان النيكل، بقطر 75 nm وطول 750 nm، باستعمال ليثوغرافيا حزمة الإلكترونات وحُضنت مع بوليببتيدات قصيرة $CysGlyGlySerGlyGlySer(His)_6$. جرى استعمال واسمات الهيستيدين الملتصقة بقضبان النيكل وكيمياء الكبريت الموصوفة أعلاه لتعليق البيوتين ماليميد إلى السيستيين. رُبطت القضبان المُعالجة بالبيوتين، عند حضانتها مع تجمعات المحرك والدعامة، مع الستربتاڤيدين الموجود فوق الوحدة غاما الفرعية. أصبح الجهاز بعد ذلك مُجمّعاً تجميعاً كاملاً، بانتظار الـــ ATP ليُنَشّط. اختيرت أبعاد القضبان المعلقة بالمحرك كبيرة بما يكفي لتُلاحظ بالمجهرية البصرية. والمعروف أن مكوِّنات أصغر بكثير من ذلك ممكنة، ولكن تشكل ملاحظتها عندئذ إشكالية.

وقد أدى المزيد من العمل مع F_1-ATPase إلى هندسة مبدِّل كيميائي، يمكن تشغيله أو إيقافه عند الرغبة.[46] باستعمال تقنيات بروتينية لربط المعدن،[47,48] جرت هندسة ثلاثة مواقع ربط لأيون التوتياء في المحركات عند أمكنة منفصلة عن مواقع ربط الـــ

ATP. أثناء التشغيل العادي، تتحرك الوحدتان ألفا وبيتا الفرعيتان بالنسبة إلى بعضهما البعض؛ وجرت هندسة مواقع الربط الجديدة عند صدع الديمير ألفا – بيتا في مكان ذي إزاحة كبيرة نسبياً. عندما تكون أيونات التوتياء موجودة، فإنها ترتبط بفعالية مع الموقع، ولأن وحدات ألفا وبيتا الفرعية جميعها مرتبطة بالأيون، تكون فعلياً مرتبطة مع بعضها البعض. يمكن إيقاف هذه المحركات وتشغيلها تكراراً وبأسلوب عكوس بإضافة ملح توتياء وعنصر مخلبي (كيلاتي) (Chelator)، يزيل التوتياء من البروتين.

6.22 إتاحة المحركات الجزيئية في التطبيقات التقانية

Enabling molecular motors in technological applications

عانت المحاولات المبكرة لدمج المحركات الجزيئية في الأجهزة التي نوقشت أعلاه العائدات المنخفضة، وآليات التحكم غير الدقيقة، والأعمار القصيرة، والاعتماد على الوقود الكيميائي والحساسية العالية للشروط البيئية. سيُتيح إيجاد حلول لهذه المشاكل تكوين صفوف كاملة من الأجهزة، وسوف يسمح لهذا المجال أن يمضي قُدُماً بسرعة.

1.6.22 التجميع الموجَّه للأجهزة Diercted device assembly

تعتمد الأجهزة الجزيئية الحيوية الهجينة المُنتَجَة بالتجميع الذاتي لوحده على انتشار الأجزاء المكوِّنة، وهي سيرورة تعمل جيداً بشكل استثنائي في حالة الأنظمة البيولوجية والكيميائية. ولكن، عندما يكون عدد بعض الأجزاء المكوِّنة قليلاً نسبياً، أو لها ثوابت انتشار صغيرة، أو محتواة في محلول ذي حجم كبير، يصبح الزمن اللازم لبناء الأجهزة كبيراً جداً. ولن يكون التجميع الذاتي المبني على الانتشار كافياً للأجهزة المحتوية على أجزاء ذات خصائص انتشار سيئة أو تتطلب معالجة لاحقة. لا يكفي أن تتصادم بعض البروتينات مع أهدافها المرجوة، بل يجب توجيهها وربطها بشكل نوعي معها وليس مع غيرها.

ومع أنه بالإمكان تحسين معدلات التصادم بزيادة عدد الجسيمات أو تقليل مقاس غرفة التجميع، ولكن ذلك لن يكون كافياً في حالة القِطع النادرة أو الأشكال الهندسية غير العادية للأجهزة. إحدى المقاربات الممكنة هي استعمال الهجرة الكهربائية (Electrophoresis)، التي استُعملت لتثبيت حركة الدنا DNA[49] والمكونات الميكروية التصنيع[50] في مواقع محددة من الركائز المصنعة. في حالة البروتينات غير المشحونة

والمكوِّنات المصنعة في صادات أيونية (Ionic buffers)، يمكن بنجاح الاستعاضة عن الهجرة الكهربائية بالتيار المستمر بهجرة العزل الكهربائي (Dielectrophoresis – DEP) بتأثير تيار متناوب. جرى استعمال DEP لالتقاط بنى بروتينية مثل فيروس الهِرْبس ذي القطر 250 nm،[51] فضلاً عن كريات لاتكس تصل أقطارها إلى 14 nm.[52] إضافة إلى ذلك، يمكن استعمال هجرة العزل الكهربائي بتأثير الموجات المتقدمة (Traveling-Wave Dielectrophoresis-TWDEP) لتحريك الجسيمات المأسورة بين إلكترودات على توافق، مما يتيح التجميع المُتحكّم به للجسيمات والتعامل معها.[53] يمكن إذن تحقيق معدلات إرساء (Docking) مُحسّنة بتثبيت البروتونات في مواقع محدّدة باستعمال DEP وإدخال مكوِّنات أخرى تحت التحكم ضمن البروتينات بواسطة TWDEP، وتكرار العملية حتى يصبح الجهاز مجمّعاً بالكامل. يمكن بعدئذ إزالة الأجهزة المجمعة باستعمال TWDEP وتتكرر العملية.

2.6.22 التحكم Control

يزيد التحكم بجهاز من وظيفيتها وفائدتها. لبعض المحركات مثل الكينزين والميوزين، آليات طبيعية تتيح لها إجراء تحلل مائي للجزيء ATP أسرع بمئتين إلى خمسة آلاف مرة إذا كانت على تلامس مع أنيبيبات ميكروية وأكتين، بالترتيب.[1] يمنع هذا المحركات من العمل وهدر الوقود عندما لا تكون على تلامس مع ركائزها. لذلك تكون هندسة المتحكمات والمبدِّلات في أي جهاز هجينة مفيدةً للسبب نفسه وأيضاً لأسباب أخرى متنوعة: قد يكون تشغيل المحركات أو إيقافها أساسياً لتطبيقات معينة، بهدف تنظيم حدوث بعض الأنشطة، أو لتوجيه الحركة، أو للتحكم بالسرعة.

يمكن التخاطب مع الأجهزة المرتبطة بركيزة كهربائياً، مما يسهل الاتصال بالعالم الخارجي ونقل الإشارات بسرعة إلى الجهاز. يمكن أن تسبب المجالات الكهربائية الخارجية تشوّه البروتينات بقدر كافٍ للتأثير في عملها. يمكن أن يحدث ذلك بسبب زمر مشحونة أو قطبية في البروتين، تتسبب في تحريك أجزاء من البروتين استجابة لمجال مطبق. يمكن لهذا التغيّر في الشكل أن يؤثر في النشاط التحفيزي للبروتين، يبطئه أو يوقفه تماماً. هناك عدد كبير من البروتينات الغشائية القنويّة أو المسامية، التي تتحكم بناقلياتها وخصائص نقلها استجابة لفروق الكمون المطبقة. يمكن ضم هذه البروتينات نفسها في أجهزة، إذ يمكن استعمال حساسياتها الكهربائية لتعديل البروتينات الموجودة. يمكن لفترات الاستجابة الزمنية لبعض من هذه البروتينات أن تكون قصيرة جداً. يظهر

البرستين (Prestin)، وهو بروتين سمعي مكتشف حديثاً، نشاطاً عند ترددات بالكيلوهرتز.[54]

يمكن للأجهزة المتحركة أن تُخدم بشكل أفضل بواسطة مبدلات كيميائية وضوئية. يمكن أن يؤدي تعديل البروتين، مثل مبدّل التوتياء المذكور سابقاً في القسم 2.2.3.ب، إلى أجهزة تستجيب لوجود أيونات أو مواد مُحلَّلة أخرى في بيئتها. يمكن للمتحكمات الضوئية أن تؤثر في التغذية بالوقود مثل نظام الـ ATP المأسور الذي نوقش في القسم 2.2.3.أ، أو يمكنها أن تتفاعل مباشرة مع البروتينات. ومع أن الهندسة المباشرة لهذه المتحكمات (Controls) لم تتحقق حتى الآن، ولكن هناك عدداً كبيراً من البروتينات النشطة ضوئياً مثل البكتيريورودوبسين (Bacteriorhodopsin)، والرودوبسين (Rhodopsin)، وهلم جرا، التي تمتلك أنشطة مستحثة ضوئياً أو تغيرات تشاكليّة بعد التعرّض لضوء ذي أطوال موجية معينة.

يمكن تحقيق التنظيم الميكانيكي لنشاط المحرك بتغيير الحمل عن طريق تطبيق مجالات كهربائية أو مغنطيسية. قد يُستَعمل أي جزء متحرك معلق بالمحرك، إذا كان عرضة لمجال خارجي، لزيادة قوة السحب التي يتعرض لها المحرك. إذا كان المحرك يعمل بكفاءة ثابتة، فسيُقابَل أي تغيُّر في الحمل بتغيير معاكس في السرعة.

3.6.22 مصادر الطاقة Energy sources

يمثل التزويد المستمر للآلات الحيوية النانوية بالـ ATP مصدرَ قلقٍ كبيراً، وفكرة مصادر طاقة متجددة من الـ ATP جذابة جداً. أدت نتائج أعمال حديثة إلى إنتاج ATP مغذى بالضوء في حويصلات ليبيدية باستعمال سنتاز F_0F_1-ATP مع بكتيريورودوبسين (BR)[55–57] أو معقدات تركيب ضوئي (Photosynthetic) اصطناعية.[58] البكتيريورودوبسين هي مضخة بروتونية طبيعية نشطة ضوئياً تنقل البروتونات عبر الغشاء الجرثومي إلى خارج الخلية بعد امتصاص فوتون ضوء أخضر. عندما تضخ البروتونات إلى خارج الخلية، يتكون تدرج في الشحنة والعدد الهيدروجيني (pH) عبر غشاء الخلية، يُنتِجُ كموناً تناضحياً كهربائياً. يوفّر هذا الكمون الطاقة لتغذية سنتاز ATP، الذي، عند إرجاع البروتونات عبر غشاء الخلية، يستعمل طاقتها الكهروكيميائية لإنتاج الـ ATP. ولأنّ هذه الأنظمة المولِّدة للوقود قائمة بذاتها، لذلك يمكن مزجها بالأجهزة الموجودة لتوفير كمية شبه غير محدودة من الوقود.

4.6.22 مواد تصنيع الأجهزة Device fabrication materials

يجمع بناء آلات مصنوعة من مكونات حيوية ولاعضوية صفّين من المواد التي لها متطلبات معالجة وتعامل مختلفة جداً. ولردم هذه الفجوة التوافقية، يجب تطوير تقنيات تصنيع خاصة ومواد غير تقليدية. وإلى جانب تطوير سيرورات تصنيع لاعضوية وبروتوكولات حيوية جزيئية لهندسة المحركات الجزيئية الحيوية، يجب تطوير بروتوكولات بينية من شأنها أن تسمح بدمج سلس للتصنيع النانوي والحيوي. عموماً، لا توافق البيئة التصنيعة بسهولة المواد الحيوية، وبالمقابل تضر السيرورات الجزيئية الحيوية وموادها بمعدات تصنيع أنصاف الموصلات.

يمكن إدراج البروتينات المرتبطة بالغشاء والمُقحمة داخل الأجهزة المُهندسة في بوليميرات متوافقة حيوياً. إنّ استعمال الأغشية البوليميرية مرغوبٌ للأسباب التالية: لها عمر أطول من الأغشية الليبيدية، وهي أكثر تجعداً، ويمكن تفصيل خصائص كالموصلية الأيونية والإلكترونية والنفاذية لتتناسب مع كل تطبيق. أثبت عدد كبير من المواد توافقه وإمكان إقحام بروتينات فيه مع الحفاظ على وظيفتها، مثل الجيلاتين، والبوليمرات المميهة، والمعلقات الهلامية، والبولي(ڤينيل كحول)، والبولي(أكريل أميد).[59] في الأجهزة حيث يجب على البيئة البروتينية أن تستنسخ الطبيعة الثنائية الأبعاد للأغشية الطبيعية، يمكن استعمال الحويصلات البوليميرية والبوليميرات المزدوجة الميول المكوّنة للأغشية.[60]

5.6.22 قضايا هندسية Engineering issues

قبل التمكن من صنع جهاز يتعمل بنجاح، يجب أن يحترم تصميمه الحدود التي يفرضها الأداء ومكوِّنات كل جزء من أجزائه منفرداً. لا يمكن تحميل المحركات البروتينية إلى ما بعد قوة الإيقاف، ولا يمكن تعريض الأجهزة لقوى يمكن أن تتسبب بانفصال مكوِّناتها أو تمزقها، ولا يمكن تعريضها لبيئات يفسد البروتين فيها. يمكن توصيف الشروط أو الظروف البيئية التي تتعرض لها الأجهزة الهجينة بدرجة الحرارة، والــ pH، والتركيز والتركيب الأيوني، والمذيب، وكذلك العوامل الخارجية كالضوء الخارجي (UV, IR,..) ، والصوت، وهلم جرا.

التكامل البنيوي الداخلي لبروتين معين هو أيضاً مصدر قلق إضافي. ثمة مثال مدروس جيداً بوجه خاص هو مثال بروتين التيتين (Titin) حيث تتألف بنيته الثالثية من

سلسلة من المناطق الكروية الصغيرة التي "تنفك" مع تزايد الشد المطبق على هذا البروتين الخطي.[61] في حالة أجهزة المحركات الهجينية حيث يتعلّق المحرك بجسم، في حين يُحَرِّك جسماً آخر، من المفيد أن تبقى القوى والإجهادات، التي من المتوقع أن تخضع لها كلّ واحدة من الروابط، حاضرة في الذهن.

7.22 الخلاصة Conclusion

إن عدد البروتينات المحركة المعروفة اليوم كبير جداً (على سبيل المثال، 145 ميوزين، 268 كينزين، ...) وسيتوسع أكثر في المستقبل مع ازدياد عدد الجينومات الكاملة التي يجري سلسلتها. تطورت العديد من الكائنات لتحتلّ مكانها الطبيعي وتكيّفت بروتيناتها المكوِّنة لتدعمها هناك. أدى تعدد الكائنات والبيئات الى عدد كبير من المحركات المختلفة، حيث إن لكل محرك خصائص وأنشطة مختلفة تبعاً للـــ pH، ودرجة الحرارة، والشروط البيئية الأخرى. مع ازدياد عدد بنى المحركات المعروفة ستتوضح المبادئ العامة المتعلقة بالوظائف الحركية وتتعمّق. تتيح تنقية هذه البروتينات بلورتها وتحديد بنيتها، وهذا بدوره، يوجه أي خيارات هندسية أو تعديلات. مع تقدم المعرفة حول هذه المبادئ، تصبح إمكانية تصميم بروتينات محركة جديدة أمراً أكثر واقعية. لغرض معين يمكن تصميم محرك اصطناعي بالكامل، وبهذه الصفة، قد يكون التعامل معه، وتصنيعه، ومعالجته، وتركيبه، وتشغيله أكثر سهولة. سوف يقدم علم البروتينات المحركة المعلومات لتصميم وتركيب المحركات غير البروتينية، وسوف يستفيد استفادة كاملة من المدى الكامل للكيمياء العضوية واللاعضوية.

عند بناء أجهزة ذات محركات حيوية هجينة مُهندَسة، يكون الهدف النهائي بناء أنظمة من آلات ميكانيكية نانوية قادرة على الاضطلاع بمهام بكفاءة أكبر أو سرعة أكبر من مثيلاتها في المقياسين الماكروي والميكروي. معظم التطبيقات الهندسية (نقل الحمولة، التشغيل، الضخ، التحسس، ...) مطلوبة للعمل الطبيعي للأنظمة الحية ولخلاياها المكوِّنة. بسبب ذلك، وُجِدَتْ هذه التجمعات من مكوِّنات متعاونة معتمدة على بعضها البعض–على مقياس من التعقيد يتجاوز قدرتنا التصميمية الحالية– في الطبيعة منذ ملايين السنين. وإذا لم تكن تصميمات الطبيعة الحلول المثلى لأداء مهامها المعينة، فيمكنها على الأقل إعطاؤنا فكرة عن أساليب تفكير مختلفة إلى حدٍّ كبير في كيفية تحرك الأشياء وتفاعلها على المقياس النانوي مما يحسن إلى حد كبير أي تصميمات اصطناعية قد نبتكرها.

التوقعات لهذا المجال مشرقة جداً. بإمكان الآلات الطبيعية النانوية أن تجمع نفسها ذاتياً وتتكاثر ذاتياً، مما يجعلها تصنع بنى معقدة وقوية كالعقل البشري، ومواد خفيفة مركبة كالخشب، وأنظمة تخزين معلومات معقدة ومدمجة بما يكفي لاحتواء الترميز الجينومي لكائن بكامله داخل عضية خلوية. يبدو أن القدرة على فهم، ونسخ، وتحسين هذه الأنظمة سوف تؤدي إلى قدرات ثورية في بناء وتغيير العالم من حولنا. عزلنا، حتى الآن، فقط بضعة آلات نانوية حيوية واستعملناها لتنفيذ عدد صغير من المهام البسيطة. ولتوسيع قدرتنا على صنع أنواع مختلفة من الأجهزة لغايات متعددة ومتنوعة، هناك حاجة إلى صندوق أدوات أكبر لربط الجزيئات وتجميع أجزاء متنوعة في كل جهاز. مع اكتشاف المزيد من المحركات سوف تتيح المحركات التي لها خصائص وظروف تشغيل وسرعات ووظائف فريدة تصنيع أجهزة لم يكن بالإمكان صناعتها في السابق. ومع التقدم في هذه المجالات والمزيد من الخبرة في تصميم وبناء الآلات النانوية الحيوية، سوف تُنجز أجهزة أكثر تعقيداً مما سبق.

قراءات إضافية Further Reading

مقدمة رائعة لبيولوجيا وفيزياء البروتينات المحركة:

Mechanics of Motor Proteins and the Cytoskeleton, Jonathon Howard (Sunderland: Sinauer Associates Inc. 2001)

مصدر شامل عن البنية الخلوية والبروتينات المحركة:

Cytoskeletal and Motor Proteins, T. Kreis and R.Vale, (New York: Oxford University Press, 1999)

الكيمياء الحيوية:

Biochemistry, L. Stryer (New York: W. H. Freeman and Company, 1995)

آليات البروتينات المحركة في الخلية وعملها:

The Molecular Biology of the Cell, B. Alberts, D. Bray, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, J.D. Watson (NewYork: Garland Publishing, 1994)

Questions أسئلة

1. ما هي الفروق بين الأجهزة الميكانيكية الحيوية والـــ MEMS؟

2. قارن بين الدورات التحفيزيّة لكل من الكينيزين والميوزين و F_1-ATPase.

3. صمّم عملية بناء وتشغيل نظام نقل حمولة باستعمال الكينيزين والأنيبيبات الميكروية، ينقل حمولتين مختلفتين ويجمعهما في منطقة تفاعل محدّدة.

4. اذكر بعض العيوب في الأجهزة الهجينة المصنّعة حتى هذا التاريخ، واذكر بعضاً من التحسينات المُقترحة.

References المراجع

1. J. Howard, *Mechanics of Motor Proteins and the Cytoskeleton* (Sunderland: Sinauer Associates, Inc., 2001).

2. K. Kinosita, *Faseb Journal*: vol. 14 (2000), p. 1567.

3. R. Yasuda, H. Noji, M. Yoshida, K. Kinosita, and H. Itoh, *Nature*: vol. 410 (2001), p. 898.

4. Intel Corporate Press Release, 2002.

5. L. Stryer, *Biochemistry* (New York: N. H. Freeman and Company,1995).

6. R. D Vale and R. J. Fletterick, *Annual Review of Cell and Developmental Biology*: vol. 13 (1997), p. 745.

7. K. Svoboda and S. M. Block, *Cell*: vol. 77 (1994), p. 773.

8. K. Visscher, M. J. Schnitzer, and S. M. Block, Nature: vol. 400 (1999), p. 184.

9. F. Gittes, E. Meyhofer, S. Baek, and J. Howard, *Biophysical Journal*: vol. 70 (1996), p. 418.

10. P. D. Boyer and W. E. Kohlbrenner, in: B. R. Selman and S. SelmanReimer, eds., *Energy Coupling in Photosynthesis* (Amsterdam: Elsevier, 1981), pp. 231-240.

11. D. J. DeRozier, *Cell*: vol. 93 (1998), pp. 17-20.

12. D. E. Smith, S. J. Tans, S. B. Smith, S. Grimes, D. L. Anderson, and C. Bustamante, *Nature*: vol. 413 (2001), p. 748.

13. G. Hermanson, *Bioconjugate Techniques* (San Diego: Academic Press, 1996).

14. S. S. Wong, *Chemistry of Protein Conjugation and Cross-linking* (Boca Raton: CRC Press, 1991).

15. R. Merkel, P. Nassoy, A. Leung, K. Ritchie, and E. Evans, *Nature*: vol. 397 (1999), p. 50.

16. J. A. Cooper, M. Hart, T. Karpova, and D. Schafer, in: T. Kreis and R. Vale, eds., *Guidebook to the Cytoskeletal and Motor Proteins* (New York: Oxford University Press, 1999).

17. L. Limberis, J. Magda, and R. J. Stewart, *Nanoletters*: vol. 1 (2001), p. 277.

18. C. Bustamante, J. C. Macosko, and G. J. L. White, *Nature Reviews Molecular Cell Biology*: vol. 1 (2000), p. 130.

19. M. P. Sheetz, *Laser Tweezers in Cell Biology* (San Diego: Academic Press, 1998).

20. K. Kitamura, A. Ishijima, M. Tokunaga, and T. Yanagida, *JSAP International*: vol. 4 (2001), p. 4.

21. S. Weiss, *Nature Structural Biology:* vol. 7 (2000), p. 724.

22. W. M. Shih, Z. Gryczynski, J. R. Lakowicz, and J. A. Spudich, *Cell*: vol. 102 (2000), p. 683.

23. S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, *Journal of Vacuum Science and Technology B*: vol. 14 (1996), p. 4129.

24. R. Kane, S. Takayama, E. Ostuni, D. Ingber, and G. Whitesides, *Biomaterials*: vol. 20 (1999), p. 2363.

25. S. Hong and C. A. Mirkin, *Science*: vol. 288, 1808 (2000).

26. D. L. Allara in: H. C. Hoch, L. W. Jelinski, and H. G. Craighead, *Nanofabrication and Biosystems: Integrating Materials Science, Engineering, and Biology* (New York: Cambridge University Press, 1996).

27. V. T. Moy, E.-L. Florin, and H. E. Gaub, *Science*: vol. 266 (1994), p. 257.

28. C. M. Kacher, I. M. Weiss, R. J. Stewart, C. F. Schmidt, P. K. Hansma, M. Radmacher, and M. Fritz, *European Biophysics Journal*: vol. 28 (2000), p. 611.

29. F. E. Bailey, Jr., and J. Y. Koleske, *Poly(Ethylene Oxide)* (New York: Academic Press, 1976).

30. P. Harder, M. Grunze, R. Dahint, G. M. Whitesides, and P. E. Laibinis, *Journal of Physical Chemistry B*: vol. 102 (1998), p. 426.

31. F. Kienberger, G. Kada, H. Gruber, V. Pastushenko, C. Riener, M. Trieb, H.-G. Knaus, H. Schipdler, and P. Hinterdorfer, *Single Molecules*: vol. 1 (2000), p. 59.

32. J. J. Schmidt, X. Jiang, and C. D. Montemagno, *Nanoletters*: vol. 2 (2002), p. 1229.

33. S. Brown, *Nature Biotechnology*: vol. 15 (1997), p. 269.

34. S. Brown, *Proceedings of the National Academy of Sciences*: vol. 89 (1992), p. 8651.

35. S. Whaley, D. English, E. Hu, P. Barbara, and A. Belcher, *Nature*: vol. 405 (2000), p. 665.

36. S. Brown, *Nanoletters*: vol. 1 (2001), p. 391.

37. H. Suzuki, K. Oiwa, A. Yamada, H. Sakakibara, H. Nakayama, and S. Mashiko, *Japanese Journal of Applied Physics*: vol. 34 (1995), p. 3937

38. J. R. Dennis, J. Howard, and V. Vogel, *Nanotechnology*: vol. 10 (1999), p. 232.

39. D. V. Nicolau, H. Suzuki, S. Mashiko, T. Taguchi, and S. Yoshikawa, *Biophysical Journal*: vol. 77 (1999), p. 1126.

40. L. Limberis, and R. J. Stewart, *Nanotechnology*: vol. 11 (2000), p. 47.

41. H. Hess, J. Clemmens, D. Qin, J. Howard, and V. Vogel, *Nanoletters*: vol. 1 (2001), p. 235.

42. Y. Hiratsuka, T. Tada, K. Oiwa, T. Kanayarna, T. Q. P Uyeda, *Biophysical Journal*: vol. 81 (2001), p. 1555.

43. R. Stracke, K. J. Bohm, J. Burgold, H.-J. Schacht, and E. Unger, *Nanotechnology*: vol. 11 (2000), p. 52.

44. J. A. Dantzig, H. Higuchi, and Y. E. Goldman, *Methods in Enzymology, Caged Compounds*: vol. 291 (1998), p. 307.

45. R. K. Soong, G. D. Bachand, H. P Neves, A. G. Olkhovets, H. G. Craighead, and C. D. Montemagno, *Science*: vol. 290 (2000), p. 1555.

46. H. Liu, J. J. Schmidt, G. D. Bachand, S. S. Rizk, L. L. Looger, H. W. Hellinga, and C. D. Montemagno, *Nature Materials*: vol. 1 (2002), p. 173.

47. L. Regan, *Annual Reviews of Biophysics and Biomolecular Structure*: vol. 22 (1993), p. 257.

48. H. W. Hellinga and F. M. Richards, *Journal of Molecular Biology*: vol. 222 (1991), p. 763.

49. C. F. Edman, D. E. Raymond, D. J. Wu, E. Tu, R. G. Sosnowski, W. F. Butler, M. Nerenberg, and M. J. Heller, *Nucleic Acid Research*: vol. 25 (1997), p. 4907.

50. C. F. Edman, R. B. Swint, C. Gurtner, R. E. Formosa, S. D. Roh, K. E. Lee, P. D. Swanson, D. E. Ackley, J. J. Coleman, and M. J. Heller, *IEEE Photonics Technology Letters*: vol. 12 (2000), pp. 1198-1200.

51. H. Morgan, M. P. Hughes, and N. G. Green, *Biophysical Journal*: vol. 77 (1999), p. 516.

52. T. Muller, A. Gerardino, T. Schnelle, S. G. Shirley, F. Bordoni, G. De Gasperis, R. Leoni, and G. Fuhr, *Journal of Physics D: Applied Physics*: vol. 29 (1996), p. 340.

53. M: P. Hughes, R. Pethig, and X.-B. Wang, *Journal of Physics D: Applied Physics*: vol. 29 (1996), p. 474.

54. M. C. Liberman, 1. Gao, D. Z. Z. He, X. Wu, S. Ea, and J. Zuo, *Nature*: vol. 419 (2002), p. 300.

55. B. Pitard, P. Richard, M. Dunach, and J.-L. Rigaud, *European Journal of Biochemistry*: vol. 235 (1996), p. 779.

56. P. Richard and P. Graber, *European Journal of Biochemistry*: vol. 210 (1992), p. 287.

57. P. Richard, B. Pitard, and J.-L. Rigaud, *Journal of Biological Chemistry*: vol. 270 (1995), p. 21571.

58. G. Steinberg-Yfrach, J.-L. Rigaud, E. N. Durantini, A. L. Moore, D. Gust, and T. A. Moore, *Nature*: vol. 392 (1998), p. 479.

59. R. Birge, N. Gillespie, E. Izaguirre, A. Kusnetzow, A. Lawrence, S. Singh, W. Song, E. Schmidt, J. Stuart, S. Seetharaman, and K. Wise, *Journal of Physical Chemistry B*: 103 (1999), p. 10746.

60. C. Nardin, J. Widmer, M. Winterhalter, and W. Meier, *European Physical Journal E*: vol. 4 (2001), p. 403.

61. M. Rief, M. Gautel, F. Oesterhe1t, J. M. Fernandez, and H. E. Gaub, *Science*: vol. 276 (1997), p. 1109.

الفصل الثالث والعشرون

المائعيـــة النانويـــة

Nanofluidics

جونغيون هان[*]

قسم الهندسة الكهربائية وعلم الحاسوب،

فرع الهندسة البيولوجية، معهد مساتشوستس للتقانة، كمبريدج.

1.23 مقدمـــة Introduction

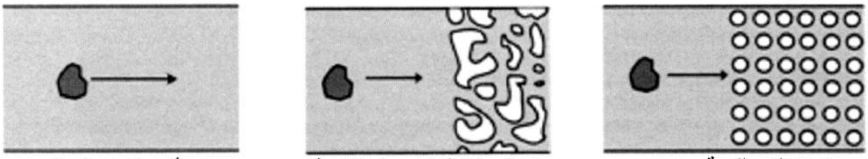
إن دراسة الحركة المائعية (Fluidic motion) عند مقاييس صغيرة الحجم كانت دائماً جزءاً من مجالات هندسية عديدة. على سبيل المثال، كان انتقال الماء والنفط من خلال المواد المسامية (مثل الصخور والتربة) لفترة طويلة ومازال أمراً مهماً في الهندسة النفطية. ولَّد إدخال مفهوم "المختبر على رقاقة" أو نظام التحليل الكامل الميكروي (Micro total analysis system-µTAS) اهتماماً متجدداً في التكنولوجيات الميكرو/النانومائعية في صفوف المهندسين والبيولوجيين على مدى العقد الماضي. يجري حالياً إجراء معظم التحاليل الكيميائية والبيولوجية في مختبرات "رطبة"، وتتطلب أدوات تحليل ضخمة ومكلفة، فضلاً عن العمالة الماهرة. بالإضافة إلى ذلك، تتطلب طرائق التحليل هذه كميات ضخمة من العينة بسبب فقدان أجزاء من العينة خلال الخطوات المعقدة التي ينطوي عليها تحضير العينة وتنقيتها. سوف تُخفَّف هذه المشاكل كثيراً إذا كان بالإمكان تحجيم نظام التحليل الجزيئي إلى أبعاد صغيرة جداً. وأيضاً تحبّذ قوانينُ التحجيم في عمليات الفصل الجزيئي التصغيرَ عموماً من حيث السرعة واستبانة الفصل.[1] أول من أدخل مفهوم كهذا

[*] Jongyoon Han, Department of Electrical Engineering and Computer Science, Division of Biological Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA.

هو تيرّي وزملاؤه،[2,3] عندما ابتكروا نظام الاستشراب الغازي (الكروماتوغرافيا الغازية) (Gas chromatography) المشغّل ميكروياً فوق رقاقة سليكون. ولكن، فقط في العام 1990 جرى تقدير مزايا نظام التحليل الكيميائي المشغَّل ميكروياً (Micromachined chemical analysis) من قبل مانز وزملائه.[1] لأنظمة التحليل الكامل الميكروي (Micro total analysis systems) العديد من المزايا، مثل الاستهلاك القليل للقدرة، والاستهلاك المنخفض للكاشف، والحجم الإجمالي الصغير، والتكلفة الأقل، وقابلية النقل والتخلص. أصبحت توقعات كهذه ذات فائدة عالية خاصة في تسعينيات القرن الماضي، مع ظهور مشاريع بيولوجية ضخمة مثل مشروع الجينوم البشري (Human Genome project).[4,5]

لغاية الآن، جرى بنجاح تطبيق التحليل الكيميائي والبيولوجي الميكروموائعي على تسلسل الحمض النووي (DNA sequencing)، وعلى فصل البروتين، وعلى تحليل الخلية الوحيدة، والتحضير/التركيز المسبق للعينة، وعلى الفرز الحيوي الجزيئي، وحتى تحسس جزيء وحيد. وباستثناء تطوير مكوِّنات التحليل الفردية، فإنّ الجهود هي أيضاً في طريقها لتكامل هذه المكوِّنات في نظام تحليل كيميائي/بيولوجي كامل. يمكن أن نجد نشرات عن البحوث العامة حول نظام التحليل الكامل الميكروي في المراجع،[6,7] وكذلك في محاضر المؤتمرات.[8,9]

وفي حين قلّصت الأبحاث حول μTAS مقاس نظام التحليل بشكل جذري، فإنّ لمعظم الأنظمة الميكروموائعية المبرهنة حتى الآن أبعاداً من 10 إلى 500 μm، وهي ما زالت فعلياً أكبر بكثير من أبعاد الجسيمات أو العضيات البيولوجية المتنوعة، بدون الإشارة إلى الجزيئات الحيوية مثل البروتين والـــ DNA. في نظام تحليلي كهذا، يتحقق الفصل بشكل أساسي بالتفاعل المتبادل بين المذيب والجزيئات المراد تحليلها (الشكل 1.23.أ). في العديد من الحالات، الآلية الأساسية للعملية هي نفسها التي لتقنيات التحليل التقليدية، وهذا يعني المحافظة على قيودها المتأصّلة بها. تقليدياً، استعملت عمليات الفصل الجزيئي مادة مسامية عشوائية (مصفوفة بوليميرية عشوائية، كما في الشكل 1.23.ب) لغربلة/وترشيح الجزيئات الحيوية النانومترية المقاس. لقد جرى استعمال بوليميرات هلامية (Gels) (بولي أكريل أميد أو هلام آغاروز (Agarose gel)) بمقاسات متنوعة للمسام بغية الفصل الحيوي الجزيئي. إلاّ أنّ البنية الميكروية لهذه الأنظمة هي عشوائية بطبيعتها، وموسطات الأبعاد الحرجة (مقاسات المسامات) ليس من السهل قياسها أو التحكم بها. يطرح هذا مشكلة للدراسات النظرية والتجريبية الهادفة إلى تحسين التقنية أو أَمْثَلتها لتحقيق فصل أفضل.



الشكل 1.23 مقارنة بين الفصل الحيوي-جزيئي الميكرومائعي والنانومائعي. (أ) في جهاز ميكرومائعي، يحدد الاحتكاك بين السائل والجزيء الحركية الجزيئية. (ب) في مادة ذات مسامية نانوية، مثل الهلام، يجري ترشيح الجزيئات وغربلتها بواسطة بنى نانوية عشوائية. (ج) في أجهزة نانومائعية، بنية المنخل الجزيئي محددة جيداً ومنتظمة.

بالمقابل، توفِّر الأنظمة النانومائعية المصنعة بتقنيات تصنيع ميكروية/نانوية قدرات فريدة في التحليل الحيوي-الجزيئي والتحكم. من الممكن الآن تصنيع بنى نانوية أو تقليصات نانوية نظامية بأبعاد تتراوح بين 10 nm و 1000 nm (الشكل 1.23.ج). سوف يكون للمائع عند هذا المقياس الحجمي خصائص مختلفة لا يمكن إيجادها في المقياس الحجمي الماكرومائعي أو الميكرومائعي. يمكن استغلال هذه الخصائص المختلفة في مفاهيم هندسية جديدة، مثل الضخ الكهروحركي (Electrokinetic pumping). من المتوقع أن تسلك الجزيئات داخل المائع بأبعاد صغيرة كهذه سلوكاً مختلفاً، ومع أنّ هناك نقصاً عاماً في الأبحاث النظرية والتجريبية في هذا المجال. يقع مقاس العديد من العضيات وحتى المكوِّنات الكبيرة في الخلايا ضمن هذا المدى، كالليزوزوم (Lysosome) (500 nm – 200)، والميتوكوندريا (500 nm~)، والحويصلات الإفرازية (200 nm ~ 50)، والريبوزوم (30 nm)، والجسيمات الفيروسية (50nm) وحتى الحمض النووي DNA الملفوف حول هيستونات (Histones) (11 nm). في أنظمة نانومائعية كهذه، يؤدي التفاعل المتبادل بين البنية المائعية (أو السطح الداخلي للجهاز المائعي) والجزيئات دوراً سائداً على التفاعل المتبادل بين الجزيئات والمذيب المحيط. بما أن البنية المائعية سهلة المراقبة والتغيير نسبياً (على عكس التفاعل المتبادل جزيء-سائل)، فإنّ ذلك يؤمن فرصاً لمراقبة هذه الجزيئات الحيوية أو الجسيمات الحيوية بواسطة أجهزة نانومائعية أو بنى نانوية مصممة بعناية.

تشكِّل إمكانية المراقبة الجزيئية المتقدمة، فضلاً عن خصائص نانومائعية جديدة يمكن استعمالها في تطبيقات متنوعة، دافعين رئيسيين للأبحاث النانومائعية الحالية. إنّ للبنى النانومائعية النظامية والمشغلة ميكروياً ميزةً واضحة على المواد التقليدية العشوائية

غير المسامية، من حيث إنه يمكن بعناية تصميم ومراقبة الحركة المائعية والحركة الجزيئية ضمن البنية.

2.23 الموائع في المقياس الميكروي والنانومتري
Fluids at the micro-and nanometer scale

1.2.23 عدد رينولدز المائعي المنخفض
Low reynolds number fluidics

عندما يجري تغيير نظام مقياس الطول سوف تصبح تقريباً جميع الظواهر الفيزيائية مختلفة نوعياً. يمكن لكل من الطائرات والذباب أن تطير، ولكن آليات طيرانها مختلفة تماماً. يتصرف المائع ضمن الأقنية الميكرومائعية والنانومائعية المقياس بشكل مختلف تماماً عن حالة الأقنية أو الأنابيب العريضة، وذلك بشكل أساسي بسبب تغيّر القوى ذات الصلة بصورة مختلفة مع المقاس. بصفة عامة، يصبح القصور الذاتي للمائع مهملاً في حين أن قوة الاحتكاك (اللزجة) والتوتر السطحي تصبحان قوى مسيطرة على المقياس الطولي الصغير. في ميكانيكا الموائع، عدد رينولدز (Reynolds number) هو موسط بدون بُعد يحدد الأهمية النسبية للقصور الذاتي مقارنةً بقوة الاحتكاك الناتجة من اللزوجة. إنه يكتب كما يلي:

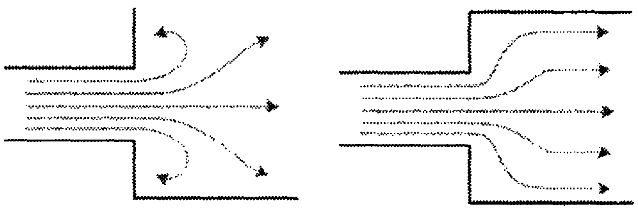
$$N_R = \frac{\text{قوة القصور الذاتي}}{\text{قوة الاحتكاك (اللزوجة)}} = \frac{LV\rho}{\mu} \qquad (1.23)$$

حيث L هو طول ذو صلة بالنظام المائعي، V هو السرعة ذات الصلة، ρ و μ هما، على التوالي، كثافة ولزوجة السائل. يتراوح مقدار عدد رينولدز في نظام عادي ميكرومائعي (مع افتراض أنّ الأبعاد الفيزيائية حوالى 10 μm، واللزوجة والكثافة للماء، وسرعة المائع حوالى 1~100 μm/s) بين 10^{-5} ~ 10^{-3}. بشكل عام، يُعتَبر النظام في نمط انسياب طبقي (Laminar flow) (أو نمط عدد رينولدز قليل) عندما N_R أقل من 10^2 ~ ، ومن ثمّ فهي الحالة في المائعية الميكروية والمائعية النانوية (الشكل 2.23). تشبيهٌ جيدٌ لعدد رينولدز مائعي منخفض هو ديناميكا مائع عالي اللزوجة، مثل الدبس (Molasses).

تُختَزل معادلة نافيير – ستوكس (Navier Stokes) في حالة نظام ذي عدد رينولدز–منخفض، بافتراض أنه بالإمكان إهمال حدّ القصور الذاتي في نظام رينولدز المنخفض، إلى المعادلة البسيطة والخطية التالية:

$$\eta\nabla^2\vec{v} = \nabla P \qquad (2.23)$$

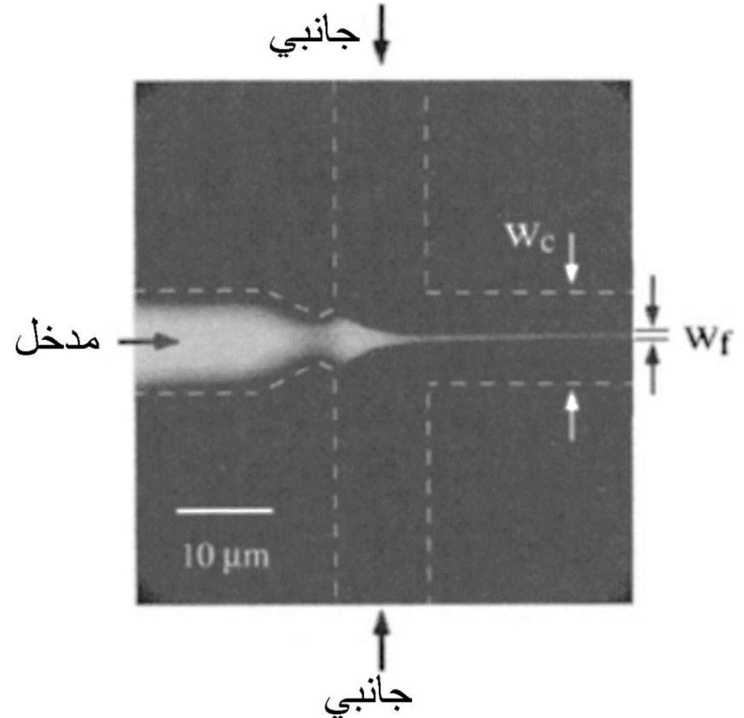
حيث η هي لزوجة المائع، P هو الضغط. جرى حلّ هذه المعادلة في عدة هندسات ذات صلة بالمائعية الميكروية،[10] وهي تتصف أيضاً بعدة مميزات فريدة.



الشكل 2.23 عدد رينولدز مائعي عالٍ ومنخفض. عندما يكون عدد رينولدز منخفضاً، يكون التفاعل اللزج بين الجدار والمائع قوياً، ولا يوجد هناك أيّ اضطراب أو دوامات (vortices).

أولاً، هذه المعادلة مستقلة عن الزمن، وهذا ينبع من غياب حدود القصور الذاتي. ومن ثمّ يتجاوب المائع فقط مع القوى الخارجية (كالقوى الكهربائية والضغوط الهيدروليكية)، وعندما يجري عكس هذه القوة الخارجية يحصل أيضاً عكس لحركة السائل من دون أي مزج أو تغيُّر غير عكوس. هذه البيئة المائعية الخالية من الاضطراب مثالية لدراسة الجزيئات الحيوية البوليميرية الهشة والتعاطي معها مثل الحمض النووي "دنا" الصبغي (Chromosomal DNA). من جهة أخرى، لن تكون محاولة تصميم خلاط مائعي بدءاً من الأنظمة المائعية بديهيةً وسهلةً. إنّ عدم وجود اضطراب يعني أيضاً أنّه لا وجود لآلية أخرى باستثناء الانتشار لمزج مائعين مختلفين.

في الواقع، يمكن للانتقال عن طريق الانتشار أن يكون فعالاً جداً في المزج عند نظام ذي عدد رينولدز منخفض. يُعطى زمن الانتشار التقريبي لمادة محلَّلة (Analyte) أو لجزيء من المائع على أنه متناسب مع (المسافة)^2\(ثابت الانتشار). تعني العلاقة التربيعية بطول الانتشار أنّ الانتشار سوف يكون فعالاً جداً في المقياس الطولي القصير، في حين سوف يكون بطيئاً جداً في المقياس الطولي الكبير. على سبيل المثال، طوّر نايت وزملاؤه نظاماً ميكرومائعياً للمزج السريع والمتحكم به لسوائل بواسطة الانتشار[11] (الشكل 3.23). لقد جرى أيضاً استعمال الانتقال الانتشاري المضبوط لفصلٍ بمقاس جزيء حيوي في بيئة ميكرو/نانومائعية.[12,13]



الشكل 3.23 التركيز الهيدرودينكاميكي لتيار سائل في قناة ميكرومائعية. يُدفَع المائع الذي يحتوي على جزيئات فَلْورية في المدخل ليلتقي مع تيارين سائلين لافَلْوريين من القناتين الجانبيتين. يمكن التحكم بعرض تيار السائل بتغيير الضغوط المطبقة على أقنية المدخل والجوانب. يحصل فقط مزج انتشاري في القناة الميكروية، وبتضييق عرض التيار (wf) في المدخل يمكننا تحقيق مزج انتشاري سريع (مقتبس من المرجع 11 بإذن من الجمعية الفيزيائية الأمريكية).

2.2.23 تأثير شحنة السطح وطبقة ديباي

The effect of surface charge and debye layer

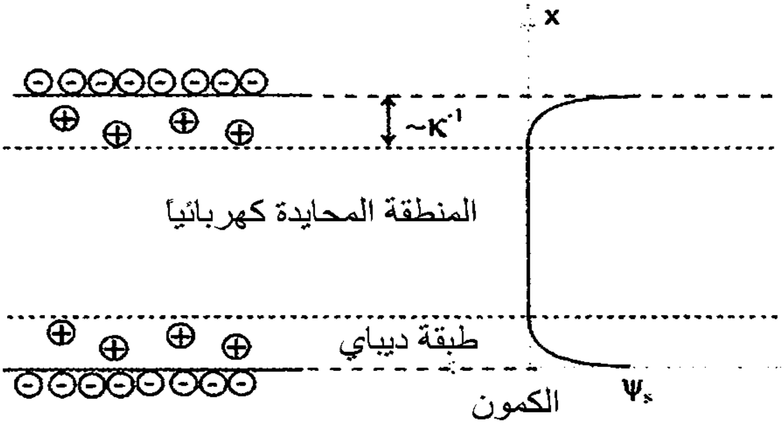
إنّ نسبة السطح إلى الحجم العالية في الأقنية الميكرومائعية والنانومائعية تعني هيمنة التأثيرات السطحية على الحركة المائعية. لمعظم السطوح شحناتٌ سطحيةٌ عندما تكون متلامسة مع محلول كهروليتي، لأنه يمكن تثبيت بروتون على الزمرة الكيميائية السطحية أو إزالته وذلك حسب قيمة الرقم الهيدروجيني (pH) للكهروليت. على سبيل المثال، سطح ثاني أكسيد السليكون أو الزجاج ينتهي في أغلب الأحيان بزمر سيلانول (-Si-OH) ويمكن نزع بروتوناتها عند pH أعلى من 2 تقريباً. ومن ثمّ، في أغلب شروط الـ pH يحتوي سطح الزجاج أو أكسيد السليكون على شحنات سطحية سالبة، وتولّد

الأيونات الموجبة في المحلول طبقة حجب شحنة (Charge screening) تُسمّى طبقة ديباي (الشكل 4.23). ضمن طبقة ديباي، لا تكون قاعدة المحايدة الكهربائية مستوفاة والكمون الكهربائي ليس صفراً. وفقاً لنموذج غوي – شابمان، تضمحل أسيّاً كثافة هذه الشحنة الحاجبة ابتداءً من السطح. ويطلق على طولها المميّز اسم طول ديباي. ويعطى على النحو التالي:[14]

$$\kappa^{-1} = \frac{3.04}{z\sqrt{M}} \times 10^{-10}\,(m) \qquad (3.23)$$

حيث M هي مولارية الكهروليت (z:z) في المحلول الصادي (Buffer). مع ازدياد القوة الأيونية للكهروليت (أو عدد الأيونات المشحونة)، يتناقص طول ديباي.

في حالة كهروليت أحادي التكافؤ (Univalent) (z=1) و$M=10^{-4}$ ، نحصل بعملية حسابية على طول ديباي حوالى 30 nm. لذلك، عند تراكيز منخفضة للمحلول الصادي مع أقنية نانومائعية، يمكن لسماكة طبقة ديباي أن تكون قابلة للمقارنة بأبعاد القناة. يمكن لهذا أن يغيِّر نوعياً من حركة المائع أو الجزيء الحيوي في القناة النانومائعية.[15] ولا تزال الظاهرة موضع بحث مستمر.



الشكل 4.23 حجب الشحنة وطول ديباي. يجري حجب الشحنات السطحية بواسطة الأيونات المضادة (Counterions) في المحلول المائي، وتحتوي طبقة الشحنة المحجوبة شحنات صافية متحركة. يمكن لهذه الشحنات أن تُسحب تحت تأثير مجال كهربائي خارجي.

3.2.23 التناضح الكهربائي والكمون الدفقي

Electroosmosis and streaming potential

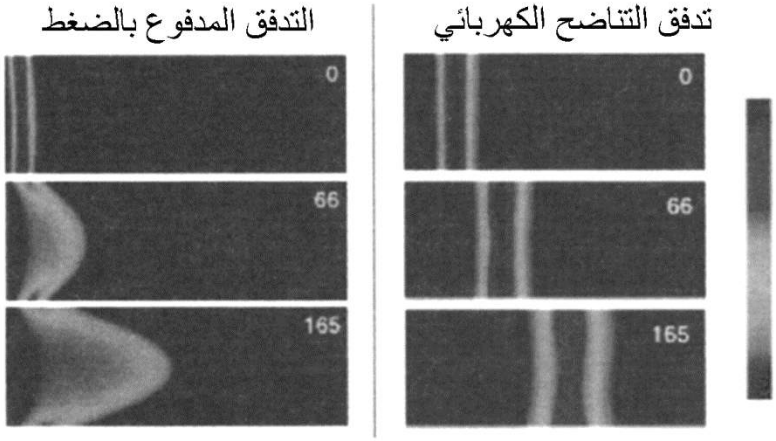
يعتمد التناضح الكهربائي (Electroosmosis) على حركة السوائل في بنية مسامية تحت تأثير مجال كهربائي مطبق، مدفوعاً بحركة شحنات طبقة ديباي. وفي حين أن المائع الجَسيم ليس له شحنة صافية، فإن هذه القاعدة في المحايدة الكهربائية (Electroneutrality) تنهار بالقرب من جدران البنية المسامية أو القناة الميكروية. مع ذلك، ونظراً إلى أن الشحنات المحجوبة داخل طبقة ديباي متحركة، لذلك يمكن دفعها بتطبيق مجال كهربائي. على سبيل المثال، في حالة شحنات سطحية سالبة (كما في حالة الأقنية الميكرومائعية الزجاجية أو SiO_2)، فإن المائع داخل طبقة ديباي سيُدفع إلى الكاتود تحت المجال الكهربائي، ويمكن عندها سحب كامل عمود المائع بواسطة هذه الطبقة نتيجة المفاعيل التبادلية اللزجة، مما يؤدي إلى دفق صافٍ للمائع من خلال القناة. الكمون الدفقي (Streaming potential) هو الكمون المولَّد عندما يُجبَر المائع على التدفق عبر قناة أو مادة مسامية، وهو معاكس للتناضح الكهربائي. يسحب دفق المائع شحنات الطبقة المتحركة ويراكمها، ممّا يؤدي إلى فرق في الكمون. يمكن بسهولة توليد تدفق كهربائي تناضحي بتطبيق كمون كهربائي على قناة ميكرومائعية أو ميكرونانوية، وهو مستعمل على نطاق واسع بصفته آلية توليد تدفق في هذه الأجهزة. مع ذلك، فإن استخدام الكمون التدفقي محدود بالضغط العالي الضروري لإجبار السوائل عبر البنى النانوية المسام.

تتعلق سرعة تدفق التناضح الكهربائي بالمجال الكهربائي المطبق، ولزوجة المائع، وكمون السطح الناتج من كثافة شحنة السطح. تُعطى سرعة تدفق التناضح الكهربائي بـــ:

$$v = -\frac{\varepsilon \psi_s E}{\eta} \qquad (4.23)$$

حيث ε هو ثابت العزل الكهربائي، η هو اللزوجة، و ψ_s هو كمون السطح (زيتا). من المثير للاهتمام، أنّ سرعة التدفق لا تتعلق بمقاس أو شكل القناة. وبسبب هذا، فإنّ التدفق التناضحي الكهربائي هو الآلية الوحيدة الممكنة لحث تدفق مائع عبر الأقنية النانومائعية الرقيقة جداً. بالإضافة إلى ذلك، يمتاز تدفق التناضح الكهربائي بمخطط "تدفّق مكبسي" (Plug flow) مستوي الشكل، في حين يكون للتدفق المدفوع بالضغط مخطط قطع مكافئ

(بوازوي Poiseuille). يُفَضَّل المخطط المستوي للفصل الجزيئي لأنه لا يتضمن تشتت مخطط التدفق المدفوع بالضغط (أو بوازوي) (الشكل 5.23)



الشكل 5.23 التدفق المدفوع بالضغط مقابل التدفق التناضحي الكهربائي. جرى أخذ هذه الصور بتقانيات الصباغ المأسور (Caged dye). عند t = 0، جرى توليد خط ابتدائي فلوري مستوي في القناة الميكروية بواسطة التعريض لنبضة وكسر الصباغ المأسور، مما يجعلها فلورية. جرى نقل هذه الأصباغ بواسطة تدفق المائع المولّد بالتدفق المدفوع بالضغط (العمود اليساري) أو تدفق التناضح الكهربائي (العمود اليميني)، مظهراً مخطط التدفق. (بتصرّف عن P.H. Paul, M.G. Garguilo, and D.J. Rakestraw, Analytical Chemistry, vol. 70 (1998), p. 2459. بإذن من الجمعية الكيميائية الأمريكية).

إنّ قياس تدفق التناضح الكهربائي هو أيضاً وسيلة بسيطة لقياس الكمون السطحي (أو كثافة شحنة السطح) للأقنية الميكرومائعية والنانومائعية. هذا مهم من الناحية العملية، لأنه يمكن لكثافة الشحنة السطحية للأقنية الميكروية والسطوح المصنعة ميكروياً أن تتغيّر كثيراً تبعاً للطرائق وظروف المعالجة الدقيقة. إن توصيف كثافة شحنة السطح أو تدفق التناضح الكهربائي، في الـــ MEMS الميكرومائعي أو النانومائعي، ضروريٌ لضمان نتائج موثوقة وقابلة للتكرار. يمكن لتدفق التناضح الكهربائي في الأقنية الميكروية والنانوية أن يتأثر أيضاً بعوامل أخرى، مثل خشونة السطح، ودرجة الحموضة (pH)، والقوة الأيونية للسائل (سماكة طبقة ديباي). بصفة عامة، سيخفِّض ازدياد التركيز الصادي أو القوة الأيونية سرعةَ تدفق التناضح الكهربائي، لأنه سوف يقلِّص من سماكة طبقة ديباي، وعدد شحنات الحجب المتحركة المسؤولة عن التناضح الكهربائي.

في بعض التطبيقات، من المرغوب به جداً إلغاء اتجاه تدفق التناضح الكهربائي أو تغييره. يمكن القيام بذلك عن طريق عدد من الوسائل، من ضمنها طرائق بسيطة كتخفيض الـ pH أو زيادة تركيز الصادي، وطرائق أكثر تطوراً كطلاء السطح ببوليميرات، أو بطرائق الطلاء الديناميكي.[16,17] من خلال طريقة طلاء مناسبة، من الممكن حتى تغيير قطبية شحنة السطح، ومن ثمّ قلب اتجاه تدفق التناضح الكهربائي. بالإضافة إلى تقانات الطلاء، من الممكن تغيير كمون السطح بتطبيق كمون كهربائي خارجي على سطح القناة.[18]

4.2.23 الغربلة الجزيئية الحيوية، والنموذجان أوغستون والثعباني

Biomolecule sieving, ogston and reptation models

هناك حاجة كبيرة في البيولوجيا الحديثة لتكنولوجيا بإمكانها تحليل وفصل الجزيئات الحيوية بسرعة وبدقة وبصورة غير مكلفة. على سبيل المثال، يتألف الجينوم البشري من حوالى 3 مليارات من أزواج أساسية (Basepairs) من النيوكليوتيدات (الترميز الجزيئي (C, T, G, A))، ويحتوي تقريباً 30000 مورثة (Gene) مختلفة. تحتوي خلية كبد بشرية نموذجية على حوالى 10000 بروتين مختلف معبّر عنه في أيّ وقت من الأوقات. توضِّح هذه الأرقام التحديات التحليلية الهائلة لفهم الأنظمة البيولوجية.

تحمل الجزيئات الحيوية في محلول مائي عادة شحنات، أو يمكن طلاؤها بجزيئات مشحونة مثل سلفات دوديسيل الصوديوم (Sodium dodecyl sulfate – SDS). وبينما تستحثّ الحقول الكهربائية المطبقة انجرافها في المحلول، فإنه سوف ينتج من تفاعلها المتبادل مع المائع من حولها أو مع البنى النانوية المسام سرعات انجراف مختلفة للجزيئات المختلفة. إنّ حركة الجزيئات المشحونة هذه ضمن مجال كهربائي (معروفة بالهجرة الكهربائية (Electrophoresis)) هي ذات أهمية كبيرة نظراً إلى استخدامها على نطاق واسع في التحليل الجزيئي. في ظل الظروف الفيزيولوجية، تكون عموماً الشحنات على الجزيئات محمية بواسطة الأيونات المضادة (Couterions) (أيونات ذات شحنات معاكسة) في المحلول المائي. في ظلّ مجال كهربائي خارجي، ستتحرك الأيونات المضادة والجزيئات في اتجاهين متعاكسين، وسوف يحدِّد الاحتكاك الناتج بين الجزيء وأيوناته المضادة حركية (Mobility) الجزيء. على سبيل المثال، في حالة جزيئات بوليميرية مشحونة بانتظام، (على سبيل المثال، DNA) تصبح الحركية مستقلة عن الطول (بعض الأحيان تسمى "التصريف – الحر" (Free-draining))[19] لأن عدد الشحنات والأيونات

المضادة على الجزيء كليهما متناسبان مع طول الجزيء. هذا يعني أنه بصفة عامة من الصعب فصل الجزيئات الحيوية البوليميرية المشحونة بانتظام في محلول حرّ (Free solution) باستعمال الهجرة الكهربائية. ومن ثمّ لا بدّ من الهجرة الكهربائية عبر معوّقات كتلك الموفّرة بهلام نانوي المسام (بولي أكريل أميد Polyacrylamide أو الآغاروز (Agarose)) لفصل هذه الجزيئات بشكل فعّال.

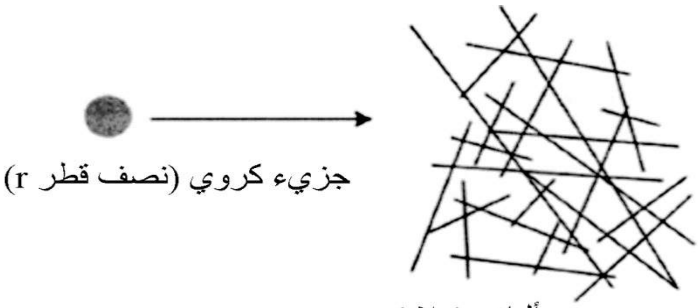
اقترح أوغستون[20] نموذجاً لوصف تأخُّر الجزيئات من قبل التوزّع العشوائي لألياف الهلام (الشكل 6.23). يحسب هذا النموذج توزّع مقاس المسام بدلالة تركيز الهلام. وفقاً لهذا الحساب، فإن احتمال أن تكون مسامات الهلام أكبر من r (بحيث يمكن أن يمر أي جزيء مع نصف قطر فعّال r) معطاة بـــ:

$$P(r) \sim \exp\left(-2\pi CLr^2 - \frac{4\pi}{3}Cr^3\right) \qquad (5.23)$$

حيث C تركيز الجزيء الليفي، وL طول الليف. في بنية مثل هلام بولي أكريل أميد، تكون L أكبر بكثير من r (القياس النموذجي للمسام)، ومن ثمّ فإنّ الحدّ الثاني في المعامل الأسي مهمل. وبهذا فإنّ احتمال مرور جزيء ذي نصف قطر r عبر مسامات الهلام مُعطى كما في المعادلة أعلاه، وسيكون متناسباً مع حركية الجزيء في الهلام.

$$\log\left(\frac{\mu(r)}{\mu_0}\right) = -CK_R \qquad (6.23)$$

حيث μ_0 هي الحركية بغياب أي تأثير للغربلة (الحد $r = 0$)، و K_R معامل التأخُّر لهلام معين. توقّع نموذج أوغستون $K_R \sim r^2$، وقد أُثبِتَ تجريبياً.



الشكل 6.23 نموذج غربلة أوغستون، جرى نمذجة الهلام بصفته توزعاً عشوائياً للألياف في الفضاء.

في الحقيقة، العديد من الجزيئات الحيوية هي جزيئات ضخمة، ومن غير المؤكد ما يمكن أن يكون عليه نصف القطر الفعّال r لجزيئات بروتينية أو DNA معينة. تُعامل، بشكل عام، الجزيئات القصيرة من الـــ DNA وحيدة الخيط المجدول (أو RNA) بصفتها جزيئات على شكل قضيب في محلول فيزيولوجي، لأن الشحنات الكهربائية في سلسلتها الرئيسية تجعلها ممدودة. في مثل هذه الحالات، يجب أن يكون نصف القطر الفعّال هو طول الجزيء. في حالة جزيئات DNA أطول (أطول من طولها الدائم Persistent length) أو جزيئات بروتين كروية، يكون نصف القطر الفعّال للجزيء أصغر من الطول الممدود للجزيء. من المعروف أنّ نموذج أوغستون للغربلة يعمل بشكل جيد عندما يكون متوسط مقاس المسامات قابلاً للمقارنة بالمقاس الجزيئي أو أكبر منه.

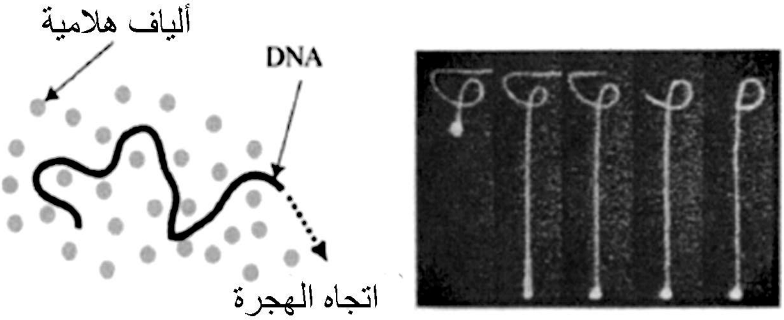
عندما يكون المقاس الجزيئي أكبر بكثير من أبعاد المسام (أو أبعاد القناة النانومائعية)، فإن سلوك الجزيئات داخل البنى النانوية المسام أو الأقنية النانومائعية سوف يتغّير جذرياً. أحد الأمثلة هو بوليمير طويل يكون فيه عرض السلسلة البوليميرية أصغر من مقاس المسام في حين أن الطول الممدود للسلسلة أكبر بكثير من مقاس المسام. في حالة جزيء بوليميري مارّ من خلال مادة نانوية المسام بمسامات أصغر بكثير من أطوالها، جرى تطوير "نموذج ثعباني" (Reptation Model).[21,22] يتصرف جزيء بوليميري طويل منجرف عبر متاهة من العقبات، مثل الهلام، كثعبان يتحرك في أدغال (الشكل 7.23). بما أن السلسلة الرئيسية للبوليمير مقيّدة بوجود العقبات (ألياف الهلام)، يمكن عندها لجزيئات البوليمير أن تتحرك فقط في اتجاه محيطها. وفقاً للنموذج الثعباني، يُعطى زمن الاسترخاء وثابت الانتشار كما يلي:

$$\tau \sim \frac{N^3}{k_B T}, \qquad D \sim \frac{k_B T}{N^2} \qquad (7.23)$$

حيث N موسِط يمثل طول الجزيء البوليميري. لاحظ العلاقة القوية لزمن الاسترخاء وثابت الانتشار بـــ N. نتيجة وجود المصفوفة الهلامية، سيكون لـــ DNA أطول زمن استرخاء أبطأ، وسيكون الجزيء أبطأ في الانتشار.

من النتيجة أعلاه ومن علاقة أينشتاين ($D = u_e kT/ze$، u_e حركية الهجرة الكهربائية) فإن حركية الهجرة الكهربائية (Electrophoretic mobility) سوف تتناسب

عكسياً مع N، ومن ثمّ يمكن فصل جزيئات DNA باستعمال الهجرة الكهربائية الهلامية.[23,24] صورّ بركينز وزملاؤه حركة جزيئات DNA التي تشبه الحركة الثعبانية ضمن محلول بوليميري متشابك بتقنية المجهرية الفَلْورية (الشكل 7.23).[25]



(أ)

(ب)

الشكل 7.23 التحرك الثعباني لبوليمير طويل (DNA) في هلام (أ) رسم تخطيطي لديناميكية ثعبانية ثنائية الأبعاد. نتيجة المعوّقات المفروضة بألياف الهلام، يمكن فقط للبوليمير (DNA في هذه الحالة) أن يتحرك على طول خط سلسلته الرئيسية. (ب) إيضاح تجريبي لحركة الــ DNA كالحركة الثعبانية من قبل بركينز وزملائه. (من المرجع 25 بإذن من الجمعية الأمريكية لتقدم العلوم).

يفترض النموذج الثعباني أن التشاكل (التماكب الدوراني) (Conformation)، لــ DNA هو لملفّ عشوائي حتى عندما يكون مضمَّناً في داخل هلام عشوائي، وهذا صحيح فقط في حالة جزيئات DNA قصيرة نسبياً وعند مجال معتدل. لقد بُرهِن تجريبياً ونظرياً أنه في حالة مجال كهربائي عال، فإنّ الديناميكية الثعبانية لا تعمل وأن سرعة الانجراف تصبح مستقلة عن الطول الجزيئي من جديد.[26-28] عندما لا تعد التشاكلات البوليميرية، في ظل مجال كهربائي عالٍ، هي تلك لملفّ عشوائي، ستصطفّ على الأرجح جزيئات الــ DNA في اتجاه المجال. سيجعل هذا حركية الــ DNA مستقلة عن الطول في الهجرة الكهربائية الهلامية، وبخاصة لجزيئات DNA طويلة. لذلك يجري حالياً فصل الــ DNA الطويل بواسطة الهجرة الكهربائية الهلامية بمجال نبضيّ،[29] حيث يجري تكرار إيقاف وتشغيل المجال الكهربائي خلال العملية للتأثير في تشاكلية الجزيئات.

5.2.23 جزيئات ضخمة تتحرك عبر مسام نانوية وأقنية نانومائعية

Macromolecules Moving Through Nanopores or Nanofluidic Channels

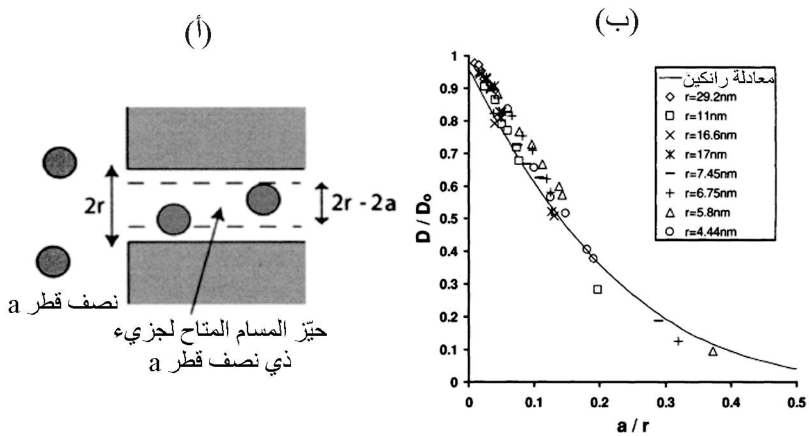
في حين أنّ شبكة الألياف العشوائية (هلاميات نانوية المسام) هي الأكثر استخداماً للفصل الحيوي الجزيئي، فإن معظم المواد الغشائية النانوية المسام منمذجة بصفتها صفيفة من مسامات نانوية مستقيمة في نظرية غشائية. يكون مقاس المسام قابلاً للمقارنة بالمقاس الجزيئي، ولكنه أيضاً أكبر من القطر الجزيئي، كما هو ملاحظ في الشكل 8.23.أ. يمكن لنظام مسامي كهذا أن يكون نموذجاً نظرياً مفيداً لوصف الترشيح الجزيئي في الأغشية.

على الرغم من بساطته الظاهرية، فإنه ليس بديهياً دراسة أنظمة كهذه. تجريبياً، فإنه لم يكن من السهل صناعة نموذج مسامي ذي بنية محدّدة جيداً، بحيث يمكن ربط البيانات التجريبية مع النمذجة النظرية فقط عن طريق موسطات ظاهراتيّة. غالباً ما تعقدت الدراسات النظرية أوالنمذجة نتيجة وجود طبقات متخامة سائلة بالقرب من السطح (مثل طبقة ديباي)، والتي يمكن أن تؤثر في الحركة الجزيئية في مسامات صغيرة نانومترية المقاس.

يمكن لوجود مسامات أن يُعدّل من الحركة الجزيئية أو الانجراف عبر آليات متنوعة. ببساطة، تعود إعاقة الجزيئات إلى أنّ الفراغ المتاح محدود نتيجة وجود جدران المسامات. وقد جرت دراسة تأثير هذه الإعاقة الفراغية (Steric hindrance) من قبل رانكن،[30] الذي حسب تقريبياً معامل الانتشار لجزيء مُذاب ذي نصف قطر r عبر مسام نانوي بنصف قطر a:

$$\frac{D}{D_0}=\left(1-\frac{a}{r}\right)^2\left[1-2.104\left(\frac{a}{r}\right)+2.\left(\frac{a}{r}\right)^3-0.95\left(\frac{a}{r}\right)^5\right] \qquad (8.23)$$

هنا، D_0 هو معامل الانتشار لمادة مُذابة في مذيب حر. يمثِّل العامل الأول إلى الجهة اليمنى تأثير العائق الفراغي الناتج من المسام.[31] جرى التحقّق من هذه النتيجة تجريبياً من قِبل بيك وشولتز.[32,33] (الشكل 8.23.ب). جرى أيضاً الحساب النظري للإعاقة الفراغية في حالة أشكال هندسية أُخرى.[34] من هذه التجربة، من الواضح أن وجود بنية مسام نانوي أو بنى نانوية مكافئة يمكن أن يؤثر في الحركة الجزيئية حتى لو كان مقاس المسام أكبر من المقاس الفعلي للجزيء.



الشكل 8.23 تأثير الإعاقة الفراغية في جزيئات كروية ضمن مسامات نانوية. (أ) رسم تخطيطي يوضح تأثير الإعاقة الفراغية. يكون حيز المسام المتاح لجزيء بنصف قطر a محدوداً نتيجة تأثير الإعاقة الفراغية. (ب) النتيجة التجريبية لبيك وشولتز. لقد قاسا النفاذية المعدَّلة (الإعاقة) لجزيئات ذات مقاسات متنوعة (0.2 إلى 2 nm) عبر مسامات نانوية ذات مقاسات متنوعة للمسام (من 10 nm إلى 60 nm). تمثّل الإحداثية العمودية معامل الانتشار المعاق عبر المسام النانوي مقسوماً على معاملات الانتشار الحر في المحلول. تمثّل الإحداثية الأفقية النسبة بين نصف القطر الجزيئي ونصف القطر المسامي ($\frac{a}{r}$) . يمثل الخط الصلب حساب رانكن. (من المرجع 32 بإذن من الجمعية الأمريكية لتقدم العلوم). بيانات الرسم البياني من Beck and Schultz (Biochimica et Biophysica Acta, vol. 255 (1972), pp. 273-303).

تصبح المسألة أكثر تعقيداً في حالة الجزيئات البوليميرية بسبب درجة حريتها الداخلية (التشاكل). وقد جرى نشر الأعمال النظرية المكثفة حول هذا الموضوع نظراً إلى أهميته على نطاق واسع. لقد جرى نظرياً دراسة جزيئات بوليميرية سكونياً [35] وديناميكياً[36] في بيئة مقيدة (حصر 1D و 2D)، فضلاً عن حركة جزيئات بوليميرية عبر مسامات صغيرة ذات مقاس جزيئي.[37] في الآونة الأخيرة، جرت دراسة الحجز الأنتروبي (Entropic trapping) والإعاقة للبوليميرات.[38] وعلى الرغم من أن الخلفية النظرية المكثفة قد جرى تطويرها، توجد فقط بضعة دراسات تجريبية. يعود هذا جزئياً إلى الصعوبة في إنتاج بنية نانومائعية منتظمة لدراسة هذه المشاكل. بيَّن أولجيكا وزملاؤه[39] ديناميكيّة مبطّأة للبوليميرات عندما جرى حصرها في فراغ ثنائي الأبعاد. استعمل هان وزملاؤه[40-42] الحجز الأنتروبي لفصل جزئيات DNA طويلة. درس ترنر وزملاؤه[43] قوى الارتداد الأنتروبي لبوليمير طويل عند تخوم الفراغ المحدَّد وغير المحدّد لجزيئات بوليميرية.

3.23 تصنيع أجهزة نانوية المسام ونانوية المائعية

Fabrication of nanoporous and nanofluidic devices

1.3.23 المواد العشوائية نانوية المسام

random nanoporous materials

الهلام (Gel) هو مادة غروية تشبه المواد الصلبة مع محتوى صلب أقل عادة من ~20% من محتويات صلبة. إنّ مسامية عالية كهذه مفيدة لأغراض الغربلة الجزيئية (Molecular sieving). حالياً، تُستعمل بشكل واسع أنواع متنوعة من الهلام في الفصل الحيوي الجزيئي. يبيِّن التصوير الميكروي الإلكتروني لهذه الهلامات شبكة عشوائية من البوليميرات المترابطة تصالبياً، مع العديد من المسامات في البنية ذات مقاسات مسامية متنوعة.[44,45] يجري عادة تحضيرها انطلاقاً من محلول مونوميري بعملية بلمرة كيميائية (باستخدام بادىء Initiator) أو فيزيائية (مثلاً، بالتسخين). يُستعمل عادة الهلام بولي أكريل أميد في فصل DNA أحادي الجدلة أو البروتينات. يجب أن تكون أبعاد المسام في هلام معين متعلقة كثيراً بقياس وطبيعة الجزيئات التي يُراد فصلها. يمكن التحكم بمتوسط مقاس المسام بتغيير تركيز المحلول المونوميري. يُتوقع أن تكون مقاسات مسام هلام البولي أكريل أميد حوالى 3 nm~1 وذلك حسب تركيز المحلول الهلامي. لفصل جزيئات DNA مزدوجة الجديلة، يجري عادة استعمال هلاميات آغاروز ذات المسامات الأكبر (100 nm – 300 nm).

بصورة عامة، من الصعب توصيف بنية مسام الهلاميات أو التحكم بها، وهذا أمر حرج في تطبيقات الغربلة الجزيئية. مع ذلك، يمكن التحكم فراغياً ببلمرة الهلام باستعمال جزيئات بادئة (Initiator) حساسة للضوء. يوفِّر هذا وسيلة لتضمين نمط هلامي داخل النظام الميكروي. لقد جرى استخدام الهلام المائي المنمّط للتحكم بتدفق المائع في أقنية ميكرومائعية[46] وكذلك بمثابة غربال جزيئي لفصل الــ DNA والبروتين.[47،48] كذلك يمكن تعديل الخصائص الكيميائية للهلام المائي، عن طريق تغيير مكوِّنات محلول الهلام، لإنشاء مشغّل (Actuator) بحساسيات مختلفة تجاه حموضة الوسط المحيط (Environmental pH).[49]

تقدم عملية البلمرة المتحكم بها إمكانات كبيرة لتصنيع مواد ذات مسام نانوية عشوائية مع خصائص كيميائية وفيزيائية مهندسَة. من خلال التحكم بعناية بعملية الانتقال

معلّق–هلام (Sol-gel) خلال البلمرة، بالإمكان إنتاج مادة نانوية المسام عشوائية مع خصائص كيميائية وفيزيائية مرغوبة (الشكل 9.23). في عمليات كهذه، يمكن التحكم بالخصائص الكيميائية للبنية النانوية باختيار مونوميرات ذات زمرة كيميائية معروفة، في حين يحدِّد الــ pH مع ظروف أُخرى لمحلول معلّق–هلام مقاس المسام.[50-52] لقد استُعملت هذه المونوليثات (Monoliths) البوليميرية لغربلة المواد في عمليات الفصل الحيوي المتنوعة.[53,54] بالنسبة إلى تطبيقات أخرى، من المجدي أيضاً استعمال أغشية ترشيح نانوية المسام ومتوفرة تجارياً ومصنعة بطرائق تنميش ذات مسار نووي.[32,33] لهذه المسام أشكال أسطوانية منتظمة نسبياً ويمكن التحكم بمقاس المسام ضمن %15~ .

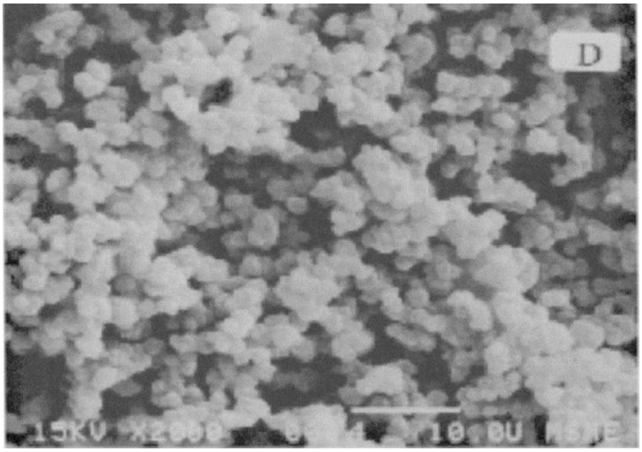
2.3.23 الأجهزة النانومائعية المنتظمة والمهندسَة

Regular, engineered nanofluidic devices

1.2.3.23 صناعة الأجهزة الميكرومائعية/النانومائعية

fabrication of micro/nanofluidic devices

تقدم البنى النانومائعية المشغّلة ميكروياً مزايا عديدة على المواد المسامية العشوائية المذكورة سابقاً. العنصر النانومائعي منتظم ودوري، ويمكن التحكم بدقة بموسطات بنيته. لذلك، فإنّ وضع نموذج نظري قائم على أجهزة مصنعة ميكروياً/نانوياً أسهل بكثير. إضافة إلى ذلك، يكون التصنيع بشكل عام متوافقاً مع سيرورات التصنيع الميكروية القياسية.



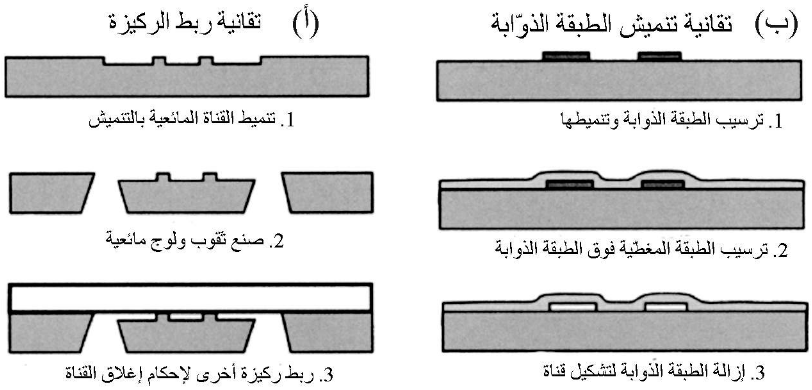
الشكل 9.23 صورة بمجهر الماسح الإلكتروني لمادة بوليميرية نانوية المسام. مقياس الخط أدناه هو 10 µm. (من المرجع 53، بإذن من Wiley Periodicals, Inc.).

استخدم تيرنر وزملاؤه ليثوغرافيا حزمة الإلكترون لتنميط صفيفة دعامة 50 nm~ كبنية غربالية لـــ DNA.[55] وفي حين أنّ هذه هي الوسيلة الأكثر دقة لتحديد بنية نانومائعية معقدة، تتطلب تقنية التصنيع هذه ليثوغرافيا حزمة الإلكترون البطيء المكلفة. استخدم بارك وزملاؤه بوليمير مشتركاً كتلي التعاقب وغروياً لتحديد بنية نانوية منتظمة.[56] لقد استُخدِمت كومة منتظمة من حبيبات ميكروية بصفتها قالباً لتصنيع بنية مسامية منتظمة مع قياسات مسام دون الميكرومتر.[57] بشكل بديل، يمكن إنتاج سمات المقياس النانوي *شاقولياً* بدون الحاجة إلى ليثوغرافيا عالية الاستبانة. على سبيل المثال، استعمل هان وزملاؤه ليثوغرافيا قياسية لتحديد قناة رقيقة جداً (75 nm ~) بصفتها فخاً أنتروبياً للـــ DNA.[40]

ثمة مسألة مهمة أخرى في التصنيع النانومائعي ألا وهي إغلاق القناة بإحكام (الشكل 10.23). إن تقنية الربط الأنودي هي إحدى التقنيات الأكثر شيوعاً لتحقيق إغلاق محكم.[58] يُساعَد هذا الربط بالقوة الكهربائية بين حامل الأيونات عند السطح البيني الرابط الذي يبقى عند درجة حرارة عالية (400°C~). ولكنّ هذه التقنية مقتصرة عموماً على المواد الزجاجية (مثل البوروسليكات أو البيركس) ذات التطابق الحراري الجيد مع السليكون وذات الموصلية الكهربائية اللائقة عند درجات حرارة مرتفعة. هناك تقنيات أُخرى أيضاً متاحة لربط ركائز زجاج – زجاج أو زجاج – سليكون. يمكن تنشيط أكسيد سطح الزجاج أو رقاقات السليكون كيميائياً بمعالجتها بكيماويات رطبة أو بلازما الأكسجين.[59] يمكن عندئذ إحكام إغلاق هذه السطوح المنشطة عند درجة حرارة الغرفة بالروابط الهيدروجينية الضعيفة بين ذرات السطح. يمكن بعدئذ تقوية هذه الروابط غير الدائمة بواسطة معالجة حرارية للتطرية عند درجة حرارة 500°C – 1000°C. وخلافاً للتقنية الأنودية، فإنّ أفقية ونظافة سطح الرُّقاقة هما عاملان حرجان فيما يخصّ نوعية الربط. يمكن للعديد من الصناع أن يوفِّروا رقاقات زجاجية مناسبة لهذا الربط الحراري. كذلك، تجعل عموماً التطرية عند درجة حرارة عالية نسبياً، في تقنيات الربط الحراري، الموادَ الزجاجية طرية بحيث يمكنها توليد مشاكل كارتخاء أو التواء الرقاقات الرابطة. تُستَعمل روتينياً هذه الطريقة لإنتاج رقاقات الهجرة الكهربائية الميكرومائعية لفصل الجزيء الحيوي.

إنّ معظم عمليات الربط ليست متوافقة مع المعالجة القياسية VLSI نتيجة لحاجتها إلى تطرية الزجاج، الذي يحتوي على أيونات معدنية متنوعة، عند درجة حرارة عالية.

كما إنها لا تسمح في تصنيع بنى مائعية أكثر تعقيداً ومتعددة الطبقات. كبديل، جرى تطوير مقاربات مونوليثية (Monolithic) للصناعة الميكرومائعية.[55,60] في إحدى التقنيات، جرى ترسيب أول طبقة ذوّابة (قربانية) (sacrificial) ومن ثمّ تنميطها. ثم جرى ترسيب طبقة ثانية مغطِّية فوق الطبقة الذوّابة. جرى بعد ذلك إزالة مادة الطبقة الذوّابة بواسطة تقنيات التنميش الرطب العالي – الانتقائية لتشكيل أقنية مائعية فارغة ومغلقة بإحكام. استخدم ترنر وزملاؤه[55] طبقة البولي سليكون كطبقة ذوّابة، التي أُزيلت لاحقاً بواسطة التنميش بهيدروكسيد رباعي ميثيل الأمونيوم (TMAH) Tetramethyl Ammonium Hydroxide. جرى أيضاً تطوير عملية مشابهة من قبل وبستر وزملائه،[60] باستخدام مادة بوليميرية لدائنية (Parylene C) بصفتها مادة تغطية ومتبلمر ضوئي بصفته طبقة ذوّابة.



الشكل 10.23 الطريقتان الأكثر شيوعاً لتصنيع أجهزة ميكرو/نانومائعية. (أ) طريقة ربط الركيزة. (ب) طريقة تنميش الطبقة الذوّابة.

2.2.3.23 أجهزة مائعية مع ركيزة لدائنية

Fluidic devices with plastic substrate

إنّ مواد الـــ MEMS غير التقليدية مثل اللدائنيات كانت مصدر متابعة نشطة في الميكرومائعيات نتيجة تكلفتها المنخفضة وقابليتها للتصنيع بكميات كبيرة. إنّ بولي ثنائي ميثيل سيلوكسان (Polydimethylsiloxane-PDMS)، وبولي ميثيل ميتاكريلات (Polymehtylmethacrylate-PMMA)، والبولي كربونات (Polycarbonate–PC)، والبوليمير المشترك حلقي الأوليفين (Cycloolefin copolymer-COC) هي من ضمن المواد الركائزية الأكثر استعمالاً.[61]

يمكن للركائز اللدائنية أن تُنمَّط بواسطة الليثوغرافيا الضوئية وتقانات التنميش، ولكنها أكثر ملاءمة لتقانات التصنيع الأكثر قياسية مثل الصب بالحقن. معظم اللدائنيات القائمة على بوليميرات لها درجات حرارة انتقال زجاجية (Glass transition temperature) منخفضة (250°C ~ 100). بالقرب من درجة الحرارة هذه أو فوقها، تجري قولبة اللدائن بسهولة إلى قالب رئيسي لتشكيل بنى ميكروية. بدلاً من ذلك، في النقش الحار (Hot embossing) تُسخَّن المادة اللدائنية بالقرب من درجة حرارة الانتقال الزجاجي وتُضغَط ركيزة رئيسية أخرى (عادة مصنوعة من معدن) فوق الركيزة لنقش النمط. بعد التنميط، تُربط ركيزة مستوية لتشكيل قناة ميكروية مغلقة بإحكام. يمكن تحقيق ربط الركائز اللدائنية بتسخين الركيزتين بالقرب من درجة حرارة الانتقال الزجاجي تحت ضغطٍ عالٍ.

تُستعمل هذه المواد البوليميرية على نطاق واسع بوصفها ركيزة في جهاز ميكرومائعي لأغراض متنوعة. ولكن، يمكن لطراوة المواد اللدائنية فضلاً عن عملية الربط الحراري أن تكوِّنا إشكالية في تصنيع الأنظمة النانومائعية ذات سمات مقاس وأعماق دون الميكرومتر، لأن أبعاد السمات الفائقة الصغر يمكن أن تتغير خلال عملية الربط الحراري نتيجة التشوه الذي يسببه انصهار السطح.

يُستَعمل المطاط PDMS على نطاق واسع في المائعيات الميكروية. إنه الأكثر ملاءمة لصنع نموذج أولي غير مكلف لنظام مائعي ميكروي معقد.[62] يمكن صبّ بنية الـــ PDMS عند درجة حرارة الغرفة فوق قالب صلب رئيسي (عادة مصنوع بواسطة الليثوغرافيا)، ويمكن ربطه بـــ PDMS آخر، أو ركيزة من السليكون أو من الزجاج بصورة عكوسة أو غير عكوسة، عند درجة حرارة الغرفة. يُسهَّل الربط غير العكوس بالمعالجة ببلازما الأكسجين الموثقة جيداً.[63] بما أن ربط الـــ PDMS لا يتطلب درجة حرارة عالية وضغطاً عالياً، لذلك يمكن توسيع مجال المائعيات الميكروية PDMS إلى سمات مائعية رقيقة جداً وضيقة (100 nm~ أو أقل). إنّ هذه المواد اللدائنية أكثر طراوة بشكل عام (معامل يونغ أقل) من الزجاج أو السليكون، ويمكن استخدامها لصنع مكوِّنات قابلة للحركة. على سبيل المثال، جرى استخدام غشاء PDMS رقيق وليِّن لصنع صمام ميكرومائعي.[64,65] إنه أيضاً نَفُوذ للعديد من الغازات، ممّا يسمح بالإزالة السهلة لفقاعات الهواء المحتجزة في القناة الميكرومائعية. ولكنّ، للأجهزة PDMS الميكرومائعية عيوباً عديدة. يمكن للظرف السطحي للـــ PDMS المعالج بالبلازما أن يكون غير قابل للتحكم

وأن يتغير مع الزمن، ممّا يمكن أن يُؤدي إلى تدفقات تناضح كهربائي غير متوقعة. إنّ الربط PDMS غير العكوس ليس قوياً كما ينبغي لتحمّل بعض التطبيقات المائعية ذات الضغط العالي. وأيضاً، إنّ المواد اللدائنية التي تتضمن PDMS هي عادة أقل خمولاً كيميائياً من الزجاج تجاه مذيبات مختلفة (أسيتون أو أسيتونيتريل) المستخدَمة كثيراً في الفصل الجزيئي.

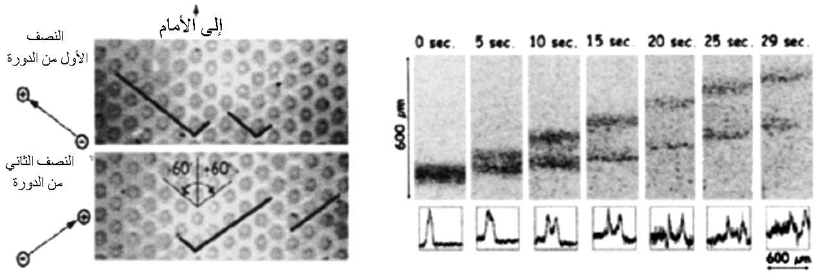
4.23 تطبيقات المائعيات النانوية Applications of nanofluidics

1.4.23 الغربلة والفرز الجزيئية-الحيوية والنانومائعية nanofluidic biomolecular sieving and sorting

تُستعمل بشكل متكرر بنى الغربال الجزيئي أو المرشِّحات بمسامات ذات مقاسات نانومترية في عمليات الفصل الجزيئي- الحيوي. يمكن استعمال الأجهزة النانومائعية، غربال أو مرشح ببنية نانوية منتظمة، عوضاً عن المواد ذات المسام النانوية العشوائية. ولكن، هناك عدة مسائل تعيق هكذا تطور. **أولاً**، لايزال تصنيع بنى نانوية ذات مقاسات مسامية قابلة للمقارنة (1-10nm) في الغربلة الجزيئية أمراً ليس بالسهل. **ثانياً**، لا تزال المفاعيل التبادلية بين البنى النانوية والجزيئات الحيوية غير مفهومة بالكامل. على سبيل المثال، يوجد القليل جداً من البيانات حول الحركة العشوائية للجزيئات الحيوية ضمن البنى النانوية والتخصرات النانوية (Nanoconstriction). يصبح الوضع أكثر تعقيداً عندما ينظر المرء إلى الجزيئات البوليميرية الضخمة، إذ يجب الأخذ بعين الاعتبار التشاكل الجزيئي.

تبقى الأقنية النانومائعية المنتظمة مفيدة في العديد من التطبيقات، بخاصة للجسيمات والجزيئات الكبيرة. إنّ فصل جزيئات الـ DNA الكبيرة هو مثال جيد حيث توفِّر الأجهزة النانومائعية إمكانيات مثيرة للاهتمام. يُعَدّ فصل جزيئات DNA ذات الحبل المزدوج المجدول الطويل (20kbp ~ 10Mbp) مهماً في البصمة الجينية DNA ورسم خريطة الجينوم، ولكنّ التكنولوجيا الحالية (الهجرة الكهربائية الهلامية في المجال النبضي) غير فعالة جداً وتستهلك وقتاً.[66] إنّ مقاس جزيئات الـ DNA هذه كبير جداً نسبياً. يكون نصفُ القطر التدويمي (المقاس التقريبي له في محلول مائي) بحدود 1 µm~ لجزيء DNA ذي 40 kbp مزدوج الحبل المجدول ، والطول الممدّد هو 16 µm~. لذلك من الممكن تصنيع بنى غربال جزيئي لهذه الجزيئات الكبيرة من الـ DNA بتكنولوجيا MEMS القياسية.

فولكموث وأوستن كانا أول من اقترح مفهوم "الهلام الاصطناعي" بصفته وسيلة فعّالة لفصل جزيئات DNA طويلة.[67] قامت هذه المجموعة بتصنيع صفيفة من الدعائم داخل أقنية ميكرومائعية على أنها عقبات لحركة الـــ DNA. عندما يجري دفع الـــ DNA عبر القناة، تقوم البنى النانوية بإعاقة السلاسل الجزيئية وإبطائها. وبتطبيق مجموعة ملائمة من الحقول الكهربائية المتناوبة (AC) على الـــ DNA، طوَّر هؤلاء المؤلفون نظام فصل AC-DNA فعّالاً جداً بإمكانه فصل جزيئات DNA من رتبة الميغا زوج أساسي (Megabasepair) خلال فترة دقيقة.[68–70] (الشكل 11.23)

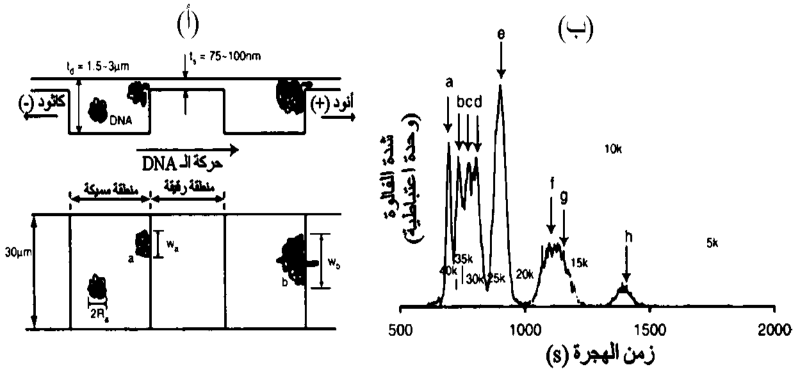


(أ) (ب)

الشكل 11.23 الهجرة الكهربائية ذات المجال النبضي لـــ DNA طويل في نظام اصطناعي. (أ) مبدأ العملية، قُدِّم من خلال صورة مجهرية ضوئية من الجهاز المستخدم فعلياً. جرى تشغيل المجال الكهربائي في اتجاه 120^{O} كما هو مبيَّن في الشكل. وفي حين يتقدم إلى الأمام حبل DNA القصير، فإنّ حبل الـــ DNA الأطول يبقى عالقاً لفترة زمنية أطول. بعد عدة تكرارات لهذه الدورة، يجري فصل جزيئات DNA بأطوال مختلفة. (ب) الفصل بين اثنين من الـــ DNA (166 kbp و 48 kbp) داخل النظام. (المرجع 69 بإذن من الجمعية الكيميائية الأمريكية)

صمّم هان وكريهيد وصنعا واختبرا قناة نانومائعية مع تخصُّرات دون الميكرون لفصل جزيئات DNA مزدوجة الحبل المجدول.[40,41,71] تتكون هذه القناة من مناطق ضحلة وعميقة متناوبة مصنوعة بواسطة الليثوغرافيا القائمة على السليكون وتقنيات التمنيش (الشكل 12.23). بما أن نصف القطر التدويمي للـــ DNA المستخدم كان أكبر بكثير من فجوة المنطقة الضحلة، فقد جرى احتجاز جزيئات الـــ DNA عند انتقالها من مناطق عميقة إلى مناطق ضحلة. حدّد هذا الاحتجاز الأنتروبي حركية الـــ DNA في النظام. من المثير للاهتمام، أنّ جزيئات DNA الأطول قد تمكنت من الإفلات من الفخوخ أو الاحتجازات الأنتروبية بسرعة أكبر من تلك التي هي الأقصر، خلافاً للأفكار المقبولة.[41] يمكن لهذه الظاهرة أن تُشرح من خلال تقدير أهمية التشاكل البوليميري في ديناميك

جزيئات الـــ DNA. إنّ عملية الاحتجاز هذه ضمن الفخ والمتعلقة بالمقاس قد ولّدت حركيةَ هجرةٍ كهربائية مختلفة بين جزيئات الـــ DNA الطويلة والقصيرة، مما يسمح بفصل فعّال بدون استخدام هلام أو حقول كهربائية نبضية. جرى فصل جزيئات DNA (5 إلى 166 kbp) بفعالية ضمن أقنية بطول 15 mm، نموذجياً خلال 30 دقيقة.[40]



الشكل 12.23 فصل DNA بالفخ الأنتروبي (أ) رسم تخطيطي لنظام الفخ الأنتروبي لفصل الـــ DNA. (ب) نتيجة فصل جزيئات DNA طويلة (من المرجع 40 بإذن من الجمعية الأمريكية لتقدم العلوم).

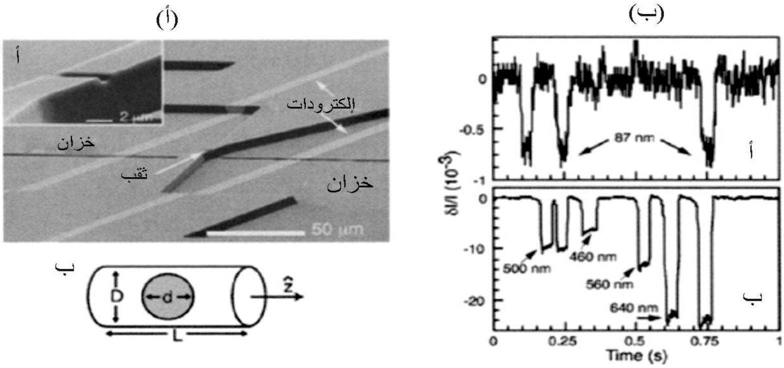
بالإضافة إلى فصل الـــ DNA، تشكل الأجهزة النانومائعية نموذجاً جيداً لدراسة مسائل ديناميكا البوليمير المعقدة، لأنّ أشكال مسامها قابلة للتصميم والتوصيف بدقة. درس ترنر وزملاؤه قوة الارتداد الأنتروبية لجزيء DNA طويل في قناة نانومائعية.[43] استخدم نيكيبانتشوك وزملاؤه بنية مسامية منتظمة دون الميكرون مصنوعة من صفيفة حبيبات لدراسة الديناميكا البراونية المعاقة لجزيء DNA طويل.[57] كذلك جرت دراسة ديناميكا جزيء الـــ DNA في قناة رقيقة نانومائعية من قبل أولجيكا وزملائه.[39]

2.4.23 ماسحات/كواشف جزيئية ذات مسام نانوية

Nanopore molecular scanner/detectors

تُشكِّل المسامات ذات المقياس النانوي أو الأقنية النانومائعية ممراً ضيقاً للغاية لعبور جسيمات جزيئية حيوية أو بيولوجية. عند تركيز معتدل، يمكن لانتقال الجزيئات المختلفة عبر هذه القنوات أن يكون متمايزاً، مما يسمح بالكشف عن جزيئات فردية. يوفر ذلك فرصة فريدة لنوع جديد من المحسات الحيوية حيث يجري تحسس الجزيئات انفرادياً عندما تتغربل عبر المسامات النانوية.

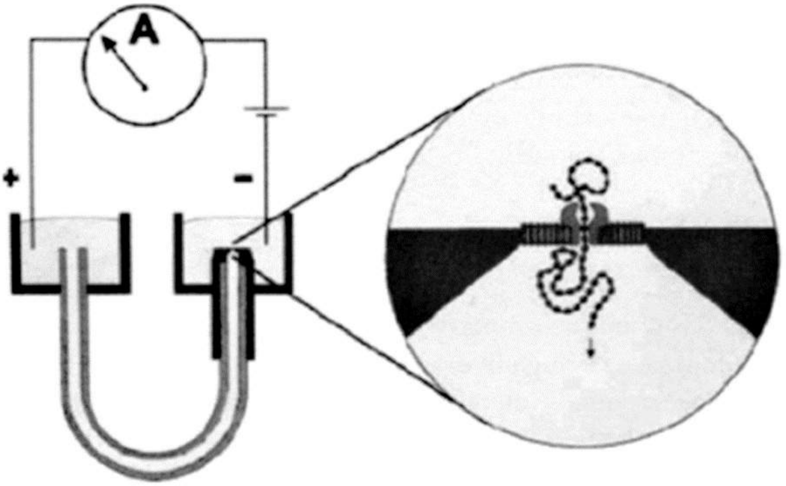
طوّر صالح وصون[72,73] مؤخراً عداد كولتر (Coulter counter) لجسيم نانومائعي باستخدام أقنية مائعية عميقة دون الميكرومتر (الشكل 23−13). بما أن مقاس الجسيم قابل مقارنة بأبعاد المسام، لذلك يعطل مروره عبر المسام الخاصية الكهربائية للقناة. بقياس التيار بين الخزانين، استطاع المؤلفون تحسس حدوث عبور إفرادي من جسيمات دون الميكرون، ومن ثمّ تقدير مقاس الجسيم العابر. استعملت المجموعة نفسها مبدأ مشابهاً لصنع مقياس خليوي للسعة الخلوية يستعمل مسام أضخم.[74] يمكن أيضاً استخدام أقنية نانومائعية بصفتها وسيلة للتحكم بتشاكل الجزيئات البوليميرية في المائع. استخدم كل من فوكيه وزملائه[75] وتيجينفيلدت وزملائه[76] قناة رقيقة (200nm ~) وضيقة (1μm ~) لتمطيط جزيئات DNA طويلة، مما يسمح بقياس طول الـ DNA فضلاً عن خصائص أخرى.



الشكل 13.23 عداد كولتر لجسيم نانومائعي لجسيمات دون الميكرومتر. (أ) صورة بمجهر الماسح الإلكتروني لقناة نانومائعية. (ب) تحسس إشارة خلال عبور عدة جسيمات دون الميكرون (حبيبات). (من المرجع 72 بإذن من المعهد الأمريكي للفيزياء).

يمكن دفع هذه الفكرة إلى المستوى الجزيئي في محاولة لمسح وتحديد التتالي في جزيئات DNA أحادية الحبل المجدول. استخدم كاسيانوفيتش وزملاؤه[77] بروتين غشائي ومسامي، له أبعاد مسام 2.6 nm، بصفته القناة الوحيدة التي يمكن من خلالها لجزيء DNA أحادي الحبل المجدول أن يمرّ. لقد خفّض المرورُ التيارَ الأيوني العابري، فاتحاً بذلك إمكانيات مراقبة البصمة الجزيئية للأسس المختلفة على جزيئات الـ DNA (الشكل 14.23). يحصل المرور الجزيئي خلال أقل من ملّيثانية، ومن ثمّ يتطلب ذلك قدرات تحسس سريعة. استخدمت بعد ذلك المجموعةُ نفسها هذه التقنيةَ للتمييز بين البولي

نيوكليوتيدات (مثل poly(dA)$_{100}$ مقابل poly(dC)$_{100}$)[78,79] ولكن لغاية الآن لم يتحقق تحديد التتالي الصحيح في الزمن الحقيقي لـــ DNA أحادي الحبل المجدول. إنّ تصنيع مسامات نانومائعية أكثر تعقيداً مع هندسيات محدّدة يمكن أن يحسِّن حساسية الكشف. ومازال يُعتَبر هذا التصنيع مرشّحاً واعداً في المستقبل لتقنية تحديد التتالي في الـــ DNA الفائقة السرعة.



الشكل 14.23 تحديد التتالي في DNA بطريقة المسام النانوية. دُفعت جزيئات الـــ DNA لأن تمر عبر بروتين غشائي ذي مسام نانوية، وجرى رصد التيار بين الخزانين. (من المرجع 79 بإذن من الجمعية الفيزيائية الحيوية).

3.4.23 تحسس جزيء وحيد Single molecule detection

التحسّس بالفَلْورة الضوئية هي تقنية حساسة جداً لتصوير الجزيئات في سائل، والآن أصبح ممكناً تحسّس إشارة فَلْوَرية من جزيء وحيد حامل لوظيفة فَلْورية. مؤخراً، جرى تطوير تقنيات متنوعة لتحسس جزيء وحيد قائمة على التحسس الفَلْوري الضوئي.[80] أثبتت هذه التقنيات البازغة أنه يمكن الآن تحسس جزيئات فردية وتحديد هويتها، وسوف تسمح هذه الإمكانية بعدد واسع من التطبيقات.[81-83] تسمح التجارب التي تؤدي إلى تحسس الجزيئات الفردية، على عكس القياسات الماكروية، في تحرّي خصائص جزيئية بدون الحاجة إلى أخذ متوسط لعدد كبير من الجزيئات.

يجري نموذجياً تحقيق تحسس جزيء وحيد من حاملات الوظائف الفَلْورية في سائل عبر تركيز ضوء الإثارة في حجم صغير متمحرق (Confocal)، بحيث يكون هناك فقط بضعة حاملات للوظائف الفَلْورية في الحجم عند وقت معيَّن. سوف تمثل الإشارة

الفلورية من حجم تحسس صغير كهذا الخاصية المميّزة للجزيئات ضمن هذا الحجم الصغير. يمكن تحقيق هذا بطرائق متنوعة، كالبصريات المتمحرقة[84]، وإثارة فوتونين،[85,86] وإثارة الموجات الزائلة سريعاً عند السطح (Surface evanescent waves excitation)، [87] والمجهرية البصرية الماسحة للمجال القريب (Near-field scanning optical microscopy).[88−90]

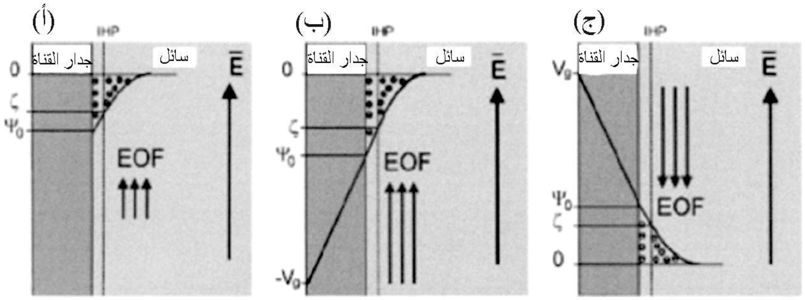
من التقنيات الأكثر استخداماً مطيافية الارتباط الفَلْوري (أو فوتونين اثنين) المتمحرقة (Fluorescence correlation spectroscopy - FCS)، حيث يتم تركيز ضوء ليزري في حجم محدود بالحيود ويجري تحسس الإشارة الفَلْورية الخارجة من ذلك الحجم. إذا كان عدد قليل فقط من الجزيئات ضمن ذلك الحجم، تصبح التقلبات النسبية في الإشارة الفلورية مقارنةً بإجمالي الفلورة ذات أهمية. تحتوي هذه التقلبات معلومات عن الحركة العشوائية (Stochastic motion) الجزيئية، مثل معامل الانتشار. بقياس دالة الارتباط للإشارة الفلورية من حجم التحسس، يمكننا عندها قياس معامل الانتشار للجزيئات في السائل.

إنّ الحجم المحارقي النموذجي باستعمال بصريات N.A. عالية هو حوالى 1 fl أو أقل، ومتوسط عدد الجزيئات في حجم كهذا يصل إلى 1 عند تركيز 1 nM ~. تتسبب التراكيز العالية بتدهور نسبة الإشارة إلى الضجيج، لازدياد عدد الجزيئات في الحجم كما أنّ التقلبات النسبية تصبح صغيرة جداً. يمكن استعمال بنى نانوية متنوعة لتخفيض حجم التحسس أكثر، إما بحصر حجم السائل أو بالحدّ من حجم العينة المضاءة. استخدم ليفين وزملاؤه[91] بنى معدنية ذات مقياس نانومتري لتَحُدَّ من حجم التحسس المحارقي لمطيافية الارتباط الفلوري بعدة مراتب كِبر، محققاً نسبة إشارة إلى ضجيج أعلى. نتيجة ازدياد نسبة الإشارة إلى الضجيج والتركيز العالي المسموح للعينة، فإنه يمكن استخدام هذه التقنية في العديد من التطبيقات المثيرة للاهتمام في التحسس والتحليل الجزيئي، بصفتها تقنية جديدة لتحديد التتالي في الـــ DNA.[92,93]

4.4.23 التحكم بالحركية الكهربائية للمائع Electrokinetic fluid control

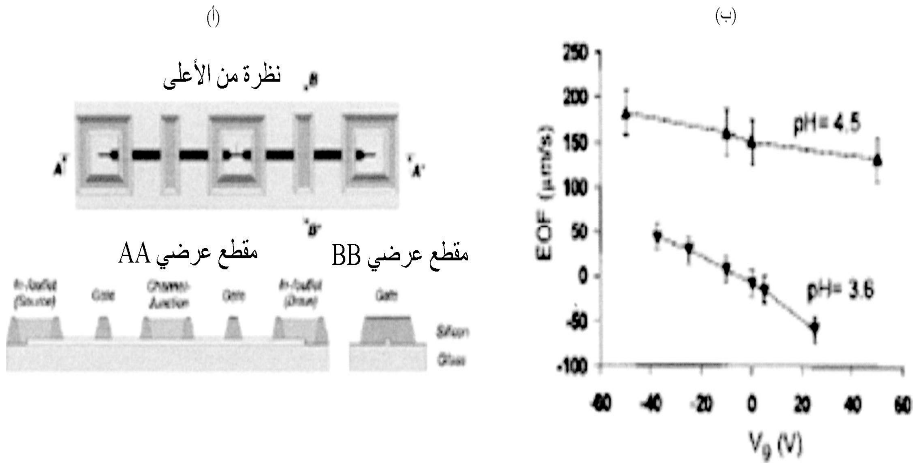
للتناضح الكهربائي خاصية فريدة هي أنّ سرعة التدفق لا تتعلق بمقاس القناة. وفي حين نحتاج إلى ضغط هيدروليكي هائل لدفع سائل عبر مواد ذات مسام نانوية أو أقنية نانوية مائعية، نجد أن سرعة تدفق التناضح الكهربائي تتعلق فقط بخصائص السطح وبالكمون المطبق. هذا يعني أنه يمكن للتناضح الكهربائي أن يكون أساساً لجهاز توليد ضغط عالٍ.

استخدم بول وزملاؤه[94] زجاجاً شعرياً محشواً بحبيبات سليكا ذات مقاس ميكروني لتوليد تدفق تناضح كهربائي، الذي بدوره يولِّد ضغطاً عالياً جداً (يصل إلى 8000 psi). استخدم ألاري وزملاؤه قناة بعمق 100 nm بصفتها وصلة جسر ملحية لصنع مضخة هيدروليكية مستحثة بالتناضح الكهربائي لفصل رقاقات ميكروية.[95] لمضخة التناضح الكهربائي عدة إمكانيات للاستعمال في أجهزة ميكروموائعية، مثل نظام HPLC،[96] ومضخة ضغط فوق رقاقة للتفعيل الميكانيكي[97] والمعايرة النانوية (Nanotitration)،[98] وقياس الطيف الكتلي بالبخّ الكهربائي (Electrospray).[99,100]



الشكل 15.23 التحكم بتدفق التناضح الكهربائي بواسطة مجال كهربائي خارجي (فولتية البوابة). بتطبيق كمون خارجي على السطح الخارجي لقناة مائعية، يمكننا التحكم بتدفق التناضح الكهربائي تماماً مثل التحكم بموصليات منطقة انقلاب الشحنة عبر ضبط فولتية البوابة في الــ MOSFET. (أ) حالة عادية. (ب) تطبيق كمون سالب لزيادة تدفق التناضح الكهربائي. (ج) تطبيق كمون موجب لتخفيض أو عكس تدفق التناضح الكهربائي. (من المرجع 18 بإذن من الجمعية الأمريكية لتقدم العلوم).

يتعلق تدفق التناضح الكهربائي بكمون السطح للأقنية الميكروموائعية والنانوموائعية. يمكن التحكم بكمون سطح قناة مائعية بتطبيق مجال خارجي. استخدم شاسفورت وزملاؤه كموناً خارجياً للتحكم بكمون السطح لقناة ميكروموائعية.[18] (الشكل 15.23). هذا من حيث المفهوم مشابه جداً لترانزستورات تأثير المجال في الإلكترونيات الميكروية (لذلك تسمى "FlowFET"، الشكل 16.23)، حيث تتحكم فولتية البوابة بموصلية طبقة انقلاب السطح لترانزستور تأثير المجال. بتطبيق كمون خارجي لموازنة أو قلب كمون السطح الملازم، استطاعوا تغيير إشارة وشدة تدفق التناضح الكهربائي. من المتوقع أن توسيع هذا المفهوم سيؤدي إلى تطوير المزيد من دارات معقدة لضبط التدفق، التي يمكننا عندئذ التحكم بتفاعل كيميائي أو كيميائي حيوي في القناة الميكروية.



الشكل 16.23 جهاز flowFET مصنع من قبل شاسفورت وزملائه. (أ) رسم تخطيطي لجهاز flowFET. جدار القناة هو غشاء من نتريد السليكون 390 nm (المكافئ لبوابة الأكسيد في الــ MOSFET)، وجرى تطبيق كمونات على البوابة. (ب) التغيّر في تدفق التناضح الكهربائي بدلالة فولتية البوابة. (من المرجع 18 بإذن من الجمعية الأمريكية لتقدم العلوم).

5.23 موجز Summary

تحمل المائعيات النانوية مستقبلاً واعداً بتطوير أنظمة تعامل ومعالجة جزيئية جديدة مثل المناخل الحيوية الجزيئية، التي هي أساسية في سياق نظام التحليل الكامل الميكروي. وعلى عكس المناخل والمرشحات الجزيئية النانوية المسام التقليدية، فإن المرشحات النانومائعية يمكن تصميمها بعناية ليكون لها بنية منتظمة يمكن استعمالها للتعامل مع الجزيئات الحيوية وجسيمات أخرى في طريقة محددة جيداً. إنّ الآثار المترتبة على مثل هذه الأجهزة مهمة، ويمكن أن تؤدي إلى مفهوم جديد في التحليل والفصل الجزيئي الحيوي. إنّ الخصائص المائعية والانتشار الجزيئي عند المقياس النانوي مختلفة تماماً عن تلك الموافقة لها عند المقياس الميكروي أو الماكروي، ويمكن تصميم الأجهزة النانومائعية لاستثمار هذه الخصائص الجديدة لتوفير حلول لمشكلات هندسية متنوعة. مع ذلك، يجب القيام بمزيد من البحوث الأساسية والتطبيقية لاستكشاف علوم الموائع والجزيئات في المائع عند المقياس النانوي.

أسئلة Questions

1- اعتبر جسيمات معدن مع أبعاد فضائية بحدود الـ 100 µm، 1 µm، و 10 nm، على التوالي. باستخدام القوانين الفيزيائية كتوجيه، أعطِ تقديراً تقريبياً للنسبة بين قوة الجاذبية وقوة اللزوجة المؤثرة في الجسيم. قم بالشيء نفسه للشد السطحي ولقوة الجاذبية. ماذا يمكنك القول في هذه التقديرات؟

2- اعتبر أقنية ميكروية/نانوية ذات مقطع عرضي مستطيل بعرض 30 µm وبارتفاع على التوالي 10 µm، 1 µm، 100 nm. احسب الضغط المطلوب لدفع ماء عبر هذه الأقنية للحصول على سرعة تدفق 1 µm/s.

3- تعيش دائماً الكائنات الميكروية في عالم من المائعيات الميكروية. اعتبر إيشيرشيا كولي E. Coli ، متعضية ميكروية (Microorganism) بطول 2 µm تقريباً. تسبح في الماء بسرعة 30~ µm/s. عند تركيز مادة غذائية بمقدار 1 nM، احسب متوسط الزمن للـ E. Coli كي تسبح للحصول على جزيء وحيد من المادة المغذية ($D = 10^{-2}\ cm^2/s$). بعد ذلك، اعتبر أن الـ E. coli لا تستطيع السباحة وعليها أن تنتظر جزيئات المادة المغذية حتى تنتشر لعندها. قدِّر كم من الوقت ينبغي على الـ E. Coli أن تنتظر للحصول على جزيء وحيد من المادة المغذية في هذه الحالة؟ ماذا يمكنك القول في هذين التقديرين؟ (للاطلاع على مناقشة ممتعة بشأن بيئة ميكرومائعية وبيولوجية، اقرأ مقالة Purcell[101]).

4- جرى توصيل كلا طرفي قناة زجاجية ميكرومائعية ذات طول 1 cm، عرض 30 µm وارتفاع 10 µm بالخزانين بواسطة الكاتود والأنود على التوالي. المائع بالقرب من الكاتود موجود داخل وعاء مغلق، مما يعني أنّ القناة الميكروية هي المسار الوحيد المائعي الذي يؤدي إلى ذلك الخزان. الخزان الأنودي مفتوح على الضغط الجوي. عندما يجري تطبيق فولتية (100 V) بين الإلكترودين، فإن تدفق التناضح الكهربائي ينقل المائع إلى الخزان الكاتودي، مما يزيد من الضغط. مفترضاً أنّ الماء هو المائع. احسب الحد الأقصى للضغط الذي يمكن أن يصل إليه الخزان الكاتودي. افترض كمون زيتا للقناة قدره 25 mV.

References المراجع

1. A. Manz, N. Graber, and H. M. Widmer, *Sensors and Actuators:* B1 (1990), p. 244.
2. S. C. Terry (Stanford ICL, Technical Report no. 4603-1, 1975).
3. S. C. Terry, J. H. Jerman, and J. B. Angell, *IEEE Trans. Electron Devices* ED-26 (1979), p. 1880.
4. J. C. Venter [et al.], *Science*: vol. 291 (2001), p. 1304.
5. International Human Genome Sequencing Consortium, *Nature*: vol. 409 (2001), p. 860.
6. D. R. Reyes, D. Iossifidis, P.-A. Auroux, and A. Manz, *Analytical Chemistry*: vol. 74, (2002), p. 2623.
7. P.-A. Auroux, D. Iossifidis, D. R. Reyes, and A. Manz, *Analytical Chemistry*: vol. 74, (2002), p. 2637.
8. *Proceedings of the Micro Total Analysis Systems 2001* (Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2001).
9. *Micro Total Analysis Systems 2000, Proceedings of the* μ*TAS 2000 Symposium* (Dordrecht, The Netherlands, 2000).
10. J. P. Brody, P. Yager, R. E. Goldstein, and R. H. Austin, *Biophysical Journal*: vol. 71, (1996), p. 3430.
11. J. B. Knight, A. Vishwanath, J. P. Brody, and R. H. Austin, *Physical Review Letters*: vol. 80 (1998), p. 3863.
12. C.-F. Chou [et al.], *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 96 (1999), p.13762.
13. A. v. Oudenaarden and S. G. Boxer, *Science*: vol. 285 (1999), p. 1046.
14. T. F. Weiss, *Cellular Biophysics. Volume 1: Transport* (Cambridge, MA: MIT Press, 1995).
15. S. C. Jacobson, J. P. Alarie, and J. M. Ramsey, in: *Proceedings of the MicroTAS 2001 Symposium*, edited by J. M. Ramsey and A. V. d. Berg (Monterey, CA: Kluwer Academic Publishers, 2001), pp. 57-59.
16. J. Horvath and V. Dolnik, *Electrophoresis*: vol. 22 (2001), p. 644.
17. P. G. Righetti, C. Gelfi, B. Verzola, and L. Castelletti, *Electrophoresis*: vol. 22 (2001), p. 603.
18. R. B. M. Schasfoort, S. Schlautmann, J. Hendrikse, and A. V. d. Berg, *Science* (Washington, D.C., 1883-) vol. 286 (1999), p. 942.

19. D. Long, J.-L. Viovy, and A. Ajdari, *Physical Review Letters*: vol. 76 (1996), p. 3858.

20. A. G. Ogston, *Transactions of the Faraday Society*: vol. 54 (1958), p. 1754.

21. P. G. DeGennes, *Journal of Chemical Physics*: vol. 55 (1971), p. 572.

22. P. G. DeGennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Ithaca, NY: Cornell University Press, 1979).

23. L. S. Lerman and H. L. Frisch, *Biopolymers*: vol. 21 (1982), p. 995.

24. O. J. Lumpkin and B. H. Zimm, *Biopolymers*: vol. 21 (1982), p. 2315.

25. T. T. Perkins, D. E. Smith, and S. Chu, *Science*: vol. 264 (1994), p. 819.

26. G. W. Slater and J. Noolandi, *Physical Review Letters*: vol. 55 (1985), p. 1579.

27. T. A. J. Duke, A. N. Semenov, and J. L. Viovy, *Physical Review Letters*: vol. 69, (1992), p. 3260.

28. T. A. J. Duke, J. L. Viovy, and A. N. Semenov, *Biopolymers*: vol. 34 (1994), p. 239.

29. G. F. Carle, M. Frank, and M. V. Olson, *Science*: vol. 232 (1986), p. 65.

30. E. M. Renkin, *Journal of General Physiology:* vol. 38 (1954), p. 225.

31. J. C. Giddings, *Unified Separation Science* (New York: John Wiley and Sons, Inc., 1991).

32. R. E. Beck and J. S. Schultz, *Science*: vol. 170 (1970), p. 1302.

33. R. E. Beck and J. S. Schultz, *Biochimica et Biophysica Acta*: vol. 255 (1972), p. 273.

34. W. M. Deen, *AIChE Journal*: vol. 33 (1987), p. 1409.

35. M. Daoud and P. G. DeGennes, *Journal de Physique*: vol. 38 (1977), p. 85.

36. F. Brochard, *Journal de Physique*: vol. 38 (1977), p.1285.

37. S. Daoudi and F. Brochard, *Macromolécules*: vol. 11 (1978), p. 751.

38. M. Muthukumar, *Journal of Non-Crystalline Solids*: vol. 131-133 (1991), p. 654.

39. o. B. Bakajin, [et al.], *Physical Review Letters*: vol. 80 (1998), p. 2737.

40. J. Han and H. G. Craighead, *Science*: vol. 288 (2000), p. 1026.

41. J. Han, S. W. Turner, and H. G. Craighead, *Physical Review Letters*: vol. 83 (1999), p. 1688.

42. J. Han and H. G. Craighead, *Analytical Chemistry*: vol. 74 (2002), p. 394.

43. S. W. P. Turner, M. Cabodi, and H. G. Craighead, *Physical Review Letters*: vol. 88, (2002), p. 128013.

44. S. Waki, J. D. Harvey, and A. R. Bellamy, *Biopolymers:* vol. 21 (1982), p. 1909.

45. T. K. Attwood, B. J. Nelmes, and D. B. Sellen, *Biopolymers*: vol. 27 (1988), p. 201.

46. D. J. Beebe [et al.], *Nature* (London): vol. 404 (2000), p. 588.

47. S. N. Brahmasandra [et al.], *Electrophoresis* : vol. 22 (2001), p. 300.

48. J. Han and A. K. Singh, in: *Proceedings of the microTAS 2002 Symposium*, edited by A. van den Berg (Nara, Japan: Kleuwer Academic Publishers, 2002), vol. 1, p. 596.

49. Q. Yu, J. M. Bauer, J. S. Moore, and D. J. Beebe, *Applied Physics Letters*: vol. 78, 2589 (2001).

50. C. J. Brinker [et al.], *Journal of Membrane Science*: vol. 94 (1994), p. 85.

51. C. J. Brinker, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*: vol. 1 (1996), p. 798.

52. N. K. Raman, M. T. Anderson, and C. J. Brinker, *Chemistry of Materials*: vol. 8 (1996), p. 1682.

53. C. Yu, M. C. Xu, F. Svec, and J. M. J. Frechet, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*: vol. 40 (2002), p. 755.

54. D. J. Throckmorton, T. J. Shepodd, and A. K. Singh, *Analytical Chemistry*: vol. 74 (2002), p. 784.

55. S. W. Turner, A. M. Perez, A. Lopez, and H. G. Craighead, *Journal of Vacuum Science and Technology B*: vol. 6, 3835 (1998).

56. M. Park [et al.], *Science:* vol. 276 (1997), p. 1401.

57. D. Nykypanchuk, H. H. Strey, and D. A. Hoagland, Science: vol. 297 (2002), p. 987.

58. G. Wallis and D. I. Pomerantz, *Journal of Applied Physics*: vol. 40 (1969), p. 3946.

59. P. Barth, *Sensors and Actuators*: A21-A23 (1990), p. 919.

60. J. R. Webster, M. A. Burns, D. T. Burke, and C. H. Mastrangelo, *Analytical Chemistry*: vol. 73 (2001), p. 1622.

61. H. Becker and C. Gartner, *Electrophoresis*: vol. 21 (2000), p. 12.

62. D. C. Duffy, J. C. McDonald, O. J. A. Schueller, and G. M. Whitesides, *Analytical Chemistry*: vol. 70 (1998), p. 4974.

63. B.-H. Jo, L. M. V. Lerberghe, K. M. Motsegood, and D. J. Beebe, *Journal of Micro electromechanical Systems*: vol. 9 (2000), p. 76.

64. B.-H. Jo, J. Moorthy, and D. J. Beebe, in: *Proceedings of Micro Total Analysis Systems 2000* (Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2000), pp. 335-338.

65. M. A. Unger [et al.], *Science:* vol. 288 (2000), pp. 113-116.

66. F. H. Kirkpatrick, *Electrophoresis of Large DNA Molecules: Theory and Applications*, edited by E. Lai and B. Birren (Harbor, NY: Cold Spring Harbor Laboratory Press, 1990).

67. W. D. Volkmuth and R. H. Austin, *Nature* (London): vol. 358 (1992), p. 600.

68. T. A. J. Duke, R. H. Austin, E. C. Cox, and S. S. Chan, *Electrophoresis*: vol. 17, 1075 (1996), p. 1075.

69. O. Bakajin [et al.], *Analytical Chemistry*: vol. 73 (2001), p. 6053.

70. L. R. Huang [et al.] *Nature Biotechnology Journal*: vol. 20 (2002), p. 1048.

71. J. Han and H. G. Craighead, *Journal of Vacuum Science and Technology A*: vol. 17 (1999), p. 2142.

72. O. A. Saleh and L. L. Sohn, *Review of Scientific Instruments*: vol. 72 (2001), p. 4449

73. O. A. Saleh and L. L. Sohn, in: *Proceedings of the Micro Total Analysis Systems 2001*, edited by J. M. Ramsey and A. V. d. Berg (Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2001), pp. 54-56.

74. L. L. Sohn [et al.], *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 97 (2000), p.10687.

75. M. Foquet [et al.], *Analytical Chemistry*: vol. 74 (2002), p. 1415.

76. J. O. Tegenfeldt [et al.], *Physical Review Letters*: vol. 86 (2001), p. 1378.

77. J. J. Kasianowicz, E. Brandin, D. Branton, and D. W. Deamer, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 93 (1996), p.13770.

78. A. Meller [et al.], *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*: vol. 97 (2000), p. 1079.

79. M. Akeson [et al.] *Biophysical Journal*: vol. 77 (1999), p. 3227.

80. S. Nie and R. N. Zare, *Annual Review of Biophysics*: vol. 26 (1997), p. 567.

81. T. Basché, S. Nie, and J. M. Fernandez, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*: vol. 98 (2001), p.10527.

82. M. Eigen and R. Rigler, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*: vol. 91 (1994), p. 5740.

83. S. Weiss, *Science* (Washington, D.C., 1883-) vol. 283 (1999), p. 1676.

84. H. Qian and E. L. Elson, *Applied Optics*: vol. 30 (1991), p. 1185.

85. K. M. Berland, P. T. C. So, and E. Gratton, *Biophysical Journal*: vol. 68 (1995), p. 694.

86. P. T. C. So, C. Dong, K. M. Berland, and E. Gratton, *Biophysical Journal*: vol. 64, (1993), p. 218a.

87. T. Hirschfeld, *Applied Optics*: vol. 15 (1976), p. 2965.

88. E. Betzig and J. K. Trautman, *Science*: vol. 257 (1992), p.189.

89. E. Betzig and R. J. Chichester, *Science*: vol. 262 (1993), p. 1422.

90. E. Betzig, R. J. Chichester, F. Lanni, and D. Taylor, BioImaging, 1, 129 (1993).

91. M. J. Levene [et al.], Science : vol. 299 (2003), p. 682.

92. J. Korlach [et al.], *Biophysical Journal*: vol. 82 (2002), p. 507a.

93. J. Korlach [et at.], *Biophysical Journal*: vol. 80 (2001), p. 147a.

94. P. H. Paul, D. W. Arnold, and D. J. Rakestraw, in: *Proceedings of Micro Total Analysis Systems 1998* (Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1998), p. 49-52.

95. J. P. Alarie [et al], in: *Proceedings of the microTAS 2001 Symposium*, edited by A. V. D. Berg (Monterey, CA: Kluwer Academic Publishers, 2001), pp. 131-132.

96. P. H. Paul, D. W. Arnold, D. W. Neyer, and K. B. Smith, in: *Proceedings of the Micro Total Analysis Systems 2000* (Monterey, CA: Kluwer Academic Publishers, 2000), p. 583-590.

97. Y. Takamura [et al.] in: *Proceedings of the microTAS 2001 Symposium*, edited by A. V. d. Berg (Monterey, CA: Kluwer Academic Publishers, 2001), pp. 230-232.

98. O. T. Guenat, D. Ghiglione, W. E. Mort, and N. F. d. Rooij, *Sensors and Actuators, B: Chemical Sensors and Materials*: vol. 72 (2001), p. 273.

99. L M. Lazar [et al.], *Journal of Chromatography A*: vol. 892 (2000), p. 195.

100. I. M. Lazar and B. L. Karger, in: *Proceedings of the microTAS 2001 Symposium*, edited by A. V. d. Berg (Monterey, CA: Kluwer Academic Publishers, 2001), p. 219.

101. E. M. Purcell, *American Journal of Physics*: vol. 45 (1977), p. 3.

ثبت المصطلحات
عربي ـــ انجليزي

اتجاه دوران عقارب الساعة	Clockwise
اتساع، مطال	Amplitude
اتصالات عن بُعد	Telecommunication
إثارة	Excitation
إجهاد	Stress
إجهاد الاسترخاء	Stress relaxation
إجهاد ناظم	Normal stress
إجهادات جوهرية	Intrinsic stresses
الأجهزة الممزوجة	Blend devices
أجهزة ذات التكنولوجيا العالية	State-of-the-art instruments
أحادي التشتيت	Monodisperse
أحادي التكافؤ	Univalent
أحادي اللون	Monochromatic
أحادية التشتت	Monodispersion
احتكاك سكوني	Stiction
احتياطي	Standby
أحماض أمينية	Amino acids
أحياد	Ridges
اختزال	Reduction
اختلالات متحركة	Mobile dislocations
إخماد الحركية	Kinetic quenching
إخماد، تبريد سريع	Quenching

High performance liquid chromatography - HPLC	أداء عالٍ لوني للسائل
Aligner	أداة اصطفاف
Differentiator	أداة التفاضل
Integrator	أداة تكامل
Instrumental	أداتية
Adenosine triphosphate - ATP	أدينوزين ثلاثي الفوسفات
Adenosine diphosphate - ADP	أدينوزين ثنائي الفوسفات
Correlation	ارتباط متبادل
Entropic recoil	ارتداد انتروبيكي
Stripe height	ارتفاع الشريط
Rare earth	أرضية نادرة
Red-shift	إزاحة الأحمر
Raman shift	إزاحة رامان
De-doping	إزالة إشابة
Devitrifying	إزالة التزجج
Depolarization	إزالة أو منع الاستقطاب
Deprotonation	إزالة بروتون
Base pairs	أزواج أساسية
Backbone	الأساس الفقري، فقار
Fault tolerance	استبانة الخطأ
Resolution	استبانة، ميْز
Size-exclusion	استبعاد الحجم
Photo-responsivity	استجابة ضوئية
Excimer	استحثاث
Emulsification	استحلاب
Dislocation relaxation	استرخاء الخلع
Outlook	استشراف
Folding stability	استقرار الطي
Bi-stable	استقرار مزدوج

Ellipsometry	استقطابية الضوء
Projection	إسقاط
Digital light projector-DLP	إسقاط ضوئي رقمي
Direct write mode	أسلوب الكتابة المباشرة
Nominal	اسمي
X-ray proximity	أشعة سينية قريبة
EUV	أشعة فوق البنفسجية المتطرفة
Occupancy	الإشغال
Interferometric schemes	أشكال تداخلية
Morphologies	أشكال تضاريسية
Powerstrokes	أشواط القدرة
Proximity alignment	اصطفاف تقاربي
Contact alignment	اصطفاف توصيلي
Off-axis illumination (OAI)	إضاءة خارج المحور
Responsive phases	أطوار استجابية
Hidden symmetries yields emission spectra	أطياف انبعاث متماثلات محاصيل مخبأة
Recombine	أعاد الاتحاد
Recombination	إعادة الاتحاد
Reprecipitation	إعادة ترسيب
Preparation	الإعداد
Setup	إعداد
Distortion	اعوجاج
Virtual	افتراضي
Hypothetical	افتراضية
Intercalation	إقحام
Electron pairing	إقران الإلكترون
Lower-lying	الأقل تموضعاً
Phase shift mask - PSM	أقنعة انزياح الطور
Stiffer	اكتزاز

Actin	أكتين
Oxidation	أكسدة
Redox	أكسدة وإرجاع
Silane - oxide	أكسيد ـ سيلان
Polyethyleneoxide-PEO	أكسيد بولي إيتيلين
Affinity	ألفة
Electrode	إلكترود
Phased electrodes	إلكترودات ذات طور
Bound electron	إلكترون مقيَّد
Electron shuttling	إلكترون مكوكي
Optical fibers	ألياف بصرية
Coarse approach mechanism	آلية تقريب خشنة
Hydration	إماهة
Adsorption	امتزاز
Physisorption	امتزاز فيزيائي
Chemisorption	امتزاز كيميائي
Uptake	امتصاص
Single wall carbon nanotubes-SWNTS	أنابيب الكربون النانوية الأحادية الجدار
Multiwall carbon nanotubes- mwnts	أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران
Coextrusion	انبثاق معاً
Photomultiplier tube PMT	أنبوب مضاعف ضوئي
Mass production	إنتاج كمي
Throughput	إنتاجية
Diffusivity	انتشارية
Chemisorptives	انتشاف كيميائي
Glass transition	انتقال التزجج (تحول زجاجي)
Excited state transitions	انتقالات حالة مثارة
Transition	انتقالية

Transport	انتقالية
Transmissivity	انتقالية، نفاذية
Deflection	انحراف
Standard deviation	انحراف معياري
De-excitation	انحلال إثارة
Radiative decay	انحلال إشعاعي
Pyrolysis	انحلال حراري
Indium Tin Oxide - ITO	أنديوم أكسيد القصدير
Solvation	انذيابية
Microslip	انزلاق ميكروي
Phase shift	انزياح الطور
Stocks shift	انزياح ستوكس
Anastase	أنستاز
Laminar flow	انسياب طبقي
Metal oxide semiconductor-MOS	أنصاف موصلات معدن أكسيد
Bacterial expression systems	أنظمة تعبير بكتيرية
Systems on a chip-SOC	أنظمة على الرقاقة
Colloidal systems	أنظمة غروية
Micro-opto-electromechanical systems MOEMS	أنظمة كهروميكانيكية ـ ميكروية ـ بصرية
Micro electro mechanical systems-MEMS	أنظمة كهروميكنيكية ميكروية
Diffraction	انعراج، حيود
Reflectivity	انعكاسية
Permeability	إنفاذية
Torsional	انفتالي
Single	انفرادي، وحيد
Discreteness	انفصال
Strain	انفعال
Strain profile	انفعال جانبي

Elastic strain	انفعال مرن
Spin flip	انقلاب التدويم
Population inversion	انقلاب سكاني
Weak inversion	انقلاب ضعيف
Optical birefringence	انكسار بصري ثنائي
Diffraction pattern	أنماط الحيود
Interference patterns	أنماط تداخل
Acoustic modes	أنماط صوتية
Avalanche	انهيار
Breakdown	انهيار
Avalanche photodiode-APD	انهيار الثنائي الضوئي
Analyte species	أنواع حليلية
Microtubules	أنيبيبات ميكروية
Forced oscillation	اهتزازة قسرية
Polymersome formers	مولدات البوليمرزوم
Inverse opal	أوبال عكسي
Opals	أوبالات
Opaline	أوبالانية
Figures of merit	أوجه الجدارة
Metabolic	أيضية
Exciton	إيكسايتون
Initiator	بادىء
Precursor	بادىء، سلف
Paradigm	باراديغم
Paramagnetic	بارامغناطيسية
Superparamagnetisn	بارامغنطيسية فائقة، المغنطيسية المؤقتة الفائقة
Extrusion	بثق
Onset of Inversion	بداية الانقلاب
Protonation	برتنة، إضافة بروتون
Permalloy	برمالوي، سبيكة برم

Proteins	بروتين
Channel proteins	بروتينات قنوية
Motor proteins	بروتينات محركة
Longitudinal - optical - LO	بصري طولي
Optical - electrical - optical - OEO	بصرية ـ كهربائية ـ بصرية
Finger printing	بصمة
Post-processing	بعد المعالجة
Zero-dimensional	بعد صفري
Airy disk	بقعة مركزية ضوئية، قرص مُهوّى
Bacteriorhodopsin	بكتيريورودوبسين
Phagocytic	بلعمي
Polymerization	بلمرة
Photonic crystals	بلورات فوتونية
Support structure	بنية الدعم
Heterostructure	بنية متغايرة
Structure	بنية، تركيب
Floating gate	بوابة عائمة
Crucible	بُوتقة
Polyethyleneglycol-PEG	بولي إيثيلين جليكول
Polypeptides	بوليببتيدات
Sulfonated polysterene - SPS	بوليسترين مسلفن
Conjugated polymers	بوليمرات مترافقة
Homopolymers	بوليمرات متشابهة (متماثلة)
Copolymers	بوليمرات مشاركة
Segmented polymers	بوليمرات مقطعة
Prepolymer	بوليمير متقدم
Quantum bits	بيتات كمومية
Thermal pixels	بيكسلات حرارية
Inter	بين، ضمن
Interdigitated	بينية التصبع

Stochastic effect	تأثير عشوائي
Quantum mechanical effect	تأثير كموم ميكانيكي
Hall effect	تأثير هول
Single electron charging effects	تأثيرات شحن الإلكترون المنفرد
Sparkling	تألق
Focusing	تبئير
Permutations	تبادل
Exchange splitting	تبادل انشقاقي
Contrast	تباين، تغاير
Pulsed laser vaporization- PLV	تبخير بالليزر النبضي
Backscattering	التبعثر المرتد
Backscattered	تبعثر مرتد، استطارة خلفية
Scattering	تبعثر، استطارة
Crystallinity	تبلور، درجة التبلور
Flexural	تثنّي، انعطاف
Empirically	تجريبياً
Partition	تجزئة
Self-assembly	تجميع ذاتي
Self-Assemled Monolayers (SAMS)	تجميع ذاتي لطبقات أحادية
Aqueous self-assembly	تجميع ذاتي مائي
Cavity	تجويف
Lumen	تجويف
Scale - up	ارتقاء
Scaling	تحجيم، تقييس
Constant-field scaling	تحجيم المجال الثابت
Generalized scaling	تحجيم عام
Fractal scaling	تحجيم كسوري
Motility	تحركية
Sensing	تحسس

Realizations	تحقيقات
Dimensional control	تحكم بعدي
Proportional controller	تحكم متناسب
Pyrolytic	تحلل حراري
Factorization	تحليل إلى عوامل
Hydrolysis	التحليل بالماء
Micromachined chemical analysis	تحليل كيميائي مشغَّل ميكروياً
Factoring algorithms	تحويل الخوارزميات إلى عوامل
Fourier transform	تحويل فورييه
Reverse bias	تحيز معاكس
Forward biased	تحييز أمامي
Damping	تخامد
Magnetostriction	تخصُّر مغنطيسي
Constrictions	تخصُّرات
Drain-Induced Barrier Lowering-DIBL	تخفيض الحاجز المستحث بالمصرف
Hysteretic	تخلفّي
Hysteresis	تخلفية
Percolation	تخلُّل
Passivation	تخميل، إكساب السلبية
Boundary	تخوم
Laser ablation	تخوية بالليزر
Ablation	تخوية، استئصال
Optical interferometry	تداخلية بصرية
Shielding	تدريع
Lamellar flow	تدفق صفيحي
Tangential flow	تدفق مماسي
Spin-polarized	تدويم ـ مستقطب
Vibration	تذبذب
Bonding	ترابط

Dative bonding	ترابط مجرور
Interconnects	ترابطات بينية
Superposition	تراكب (تراكبات)
Coherent superposition	تراكب متماسك
Aggregates	تراكمات، تجمعات
Double-gate field effect transistor-DG FET	ترانزستور تأثير المجال ذو البوابة المزدوجة
Single electron transistors-SET	ترانزستورات الإلكترون المنفرد
Field effect transistors-FET	ترانزستورات تأثير المجال
Carbon nanotube field effect transistors-CNFET	ترانزستورات تأثير المجال من أنابيب نانوية كربونية
Tripod	ترايبود (حامل ثلاثي)
Quadratic	تربيعية، درجة ثانية
Fundamental frequency	تردد أساسي
Cross over frequency	تردد التصالب
Cutoff frequency	تردد القطع
Pulsed laser deposition-PLD	ترسب بالليزر النبضي
Chemical vapor deposition-CVD	ترسيب الأبخرة الكيميائية
Metallo-organic chemical vapor deposition-MOCVD	ترسيب الأبخرة الكيميائية المعدنية العضوية
Magnetron sputter deposited	ترسيب رشرشة مغنيترون
Vapor phase deposition	ترسيب طور بخاري
Physical vapor deposition-PVD	ترسيب فيزيائي للبخار
Electrodeposition	ترسيب كهربائي
Codeposition	ترسيب مترافق
Leverage	ترفع، تدفع، تدعم، فعل رافعة
Synthetic antiferromagnetic-SAF	تركيبي مضاد المغنطيسية
Photosynthetic	تركيبية ضوئية
Intrinsic carriers concentration	تركيز جوهري للحاملات
Repair	ترميم، تصليح

Tritium	التريتيوم
Defect-tolerant	تسامح ـ العيب
Vacuum sublimation	تسامٍ فراغي
Covalent	تساهمي
Thermally-assisted recording	تسجيل بالحرارة المرافقة
Perpendicular recording	تسجيل عمودي
Leakage	تسرب
Hierarchy	تسلسل هرمي
Sublimated	تسمّي
Entanglement	التشابك
Quantum entanglement	تشابك كمي
Dispersion	تشتت
Chromatic disperssion	التشتت اللوني
Aqueous dispersion	تشتيت مائي
Trim	تشذيب تهذيب
Actuating	تشغيل
Bulk micromachining	تشغيل مكني ميكروي جسيمي
Surface micromachining	تشغيل مكني ميكروي سطحي
Micromachining	تشغيل ميكروي
Configuration	تشكُّل، تشكيل
Local deformations	تشوهات مكانية
Cross over	تصالبي
Optical proximity correction - opc	تصحيح بالتقارب البصري
Free-draining	تصريف ـ حر
Lamination	تصفيح
Microfabrication	تصنيع ميكروي
Coulomb damping	تضاؤل كولومب
Viscous damping	تضاؤول لزج
Parametric amplification	تضخيم بارامتري
Modulation	تضمين، توليف

Nanoconstriction	تضييقات نانوية
Application specific integrated circuit-ASIC	تطبيق نوعي لدارة متكاملة
Site-directed mutagenesis	تطفير موقع ـ موجه
Exposure	تعرّض
Definition	تعريف، تحديد
Delay	تعوّق، تأخر
Feedback	تغذية راجعة
Plating	تغشية
Permeation	تغلغل
Dipping	تغميس
Tolerance	تفاوت، سماحية
Dichotomy	تفرع ثنائي
Milling	تفريز، حفر
Discharging	تفريغ الشحنة
Proximity	تقارب، متاخمة
Optical proximity	تقارب بصري
Convergence	تقارب، التقاء
Technology	تقانة، تكنولوجية
Shadow evaporation techniques	تقانيات ظل التبخير
Advance	تقدم
Coarse approach	تقريب خشن
Wavelength division multiplexing-WDM	تقسيم الطول الموجي التقابلي المتعدد
Canonical partition	تقسيم الكنسي
Peeling	تقشير
Stripping	تقشير
Photo-bleaching	تقصير بصري
Absolute fluctuations	تقلبات مطلقة
Conventional	تقليدي

Technic	تقنية
Epitaxy	تقيل، التنمية البلورية
Epitaxial	تقيُّلي
Molecular beam epitaxy-MBE	تقيلية الحزمة الجزيئية
Proportional-integration - PI	تكامل متناسب
Refluxing	تكثف راجع
Calcination	تكليس
Complementary	تكميلي
Micro systems technology-MST	تكنولوجيا الأنظمة الميكروية
RET	تكنولوجيا تحسين الاستبانة
Nanotechnology	تكنولوجيا نانوية
Conformation	تكييفي، تشاكل
Electroluminescence	تلألؤ كهربائي، ضيائية كهربائية
Luminescence	تلألؤ، ضيائية، إشعاع ضوئي
Flocculation	تلبد
Annealing	تلدين
Spontaneous	تلقائي، عفوي
Symmetry	تماثل
Contact	تماس
Coherence	تماسك
Mutually coherent	تماسك تبادلي
Saturation magnetization	تمغنط إشباعي
Singularities	تميُّزات، تفردات
Quadrupole symmetry	تناظر رباعي
Annular symmetry	تناظر حلقي
Analog	تناظري
Self-organization	تنظيم ذاتي
Fine-tuning	تنغيم دقيق
Tune	تنغيم، توليف
Docking	تنقيص، التحام

Molecular beam epitaxy-MBE	تنمية تقيليّة الحزمة الجزيئية
Reactive ion etching - RIE	تنميش بالأيون المتفاعل
Nucleation	تنوي
Convolution	التواء
Spherical harmonics	توافقيات كروية
Surface tension	توتر سطحي
Tensile stresses	توترات الإجهاد
Exfoliating	توريق
Conduction	توصيل
Combination	توفيقات، اتحادات
Toluene	تولوين
Second harmonic generation - SHG	توليد توفيقي ثاني
Tuning	توليف
Off-current	تيار جانبي
Photocurrent	تيار ضوئي
Supercurrent	تيار فائق
Current in plane-CIP	تيار في مستوي
Tubilin	تيوبيلين
Sampling time constant	ثابت الزمن الاعتياني
Trigonal	ثلاثية التناظر
Notch	ثلم
Diblock	ثنائي الكتلية
Dielectrophoresis - DEP	ثنائي الهجرة الكهربائية
Biexciton	ثنائي إيكسايتون
Photodiode	صمام ثنائي ضوئي
Organic light-emitting diodes - OLED	صمامات ثنائية عضوية باعثة للضوء
Birefringent	ثنائية الانكسار
Binary	ثنائية، ثنائي
Merit	جدارة، أداء
Graphene	جرافين

Quantum bell	جرس كمومي
Drift	جَرف، انجراف
Volume fraction	جزء حجمي
Chiral molecule	جزيء مراوان (كيرال)
Biomolecules	الجزيئات الحيوية
Analyte molecules	جزيئات حليلية
Intramolecular	جزيئي داخلي
Many-body	جسم متعدد
Floating-body	جسم ـ عائم
Bulky	جَسيم
Particulate	جُسيّمي
Nanoparticulate	جسيمية نانوية
Hydrogel	جل مائي
Genus	جنس
Charge-coupled device CCD	جهاز إقران الشحنة
Power supply	جهاز التغذية
Superconducting quantum interference device (squid	جهاز تداخل كمومي فائق التوصيل
Position sensitive detector-PSD	جهاز حساس للكشف عن الموقع
Belly	جوف
Intrinsic	جوهري
Deflector	حارف
Stringent	حازم، متشدد
Stimuli	حافزات
Quantum states	حالات كمومية
Excited states	حالات مثارة
State	حالة
Steady-state	حالة الاستقرار
Quiescent state	حالة السكون (ساكنة)
State - filling	حالة ـ ملء

Majority carriers	حاملات الأغلبية
Minority carriers	حاملات الأقلية
Carrier	حاملة
Photo-carrier screening	حاملة بصرية حاجبة
Grains	حبيبات
Charge screening	حجب شحنة
Entropic trapping	حجز أنتروبي
Term	حدّ، تعبير
Abbe term	حد آبي
Extreme	حديّة
Antiferromagnetic	الحديدية المغناطيسية المضادة
Thermogravimetric	حرارية وزنية
Critical	حرج
Incineration	حرق
Stochastic motion	حركة عشوائية
Kinetics	حركيات
Mobility	حركية
Carrier mobility	حركية الحاملة
Fib	حزمة الأيونات المركزة
Chemcial beam epitary - CBE	حزمة التقيّل الكيميائية
Gasket	حشيّة
Confinement	حصر
Quantum confinement	حصر كمومي
Pyramidal pits	حفر هرمية
Pit	حفرة
Double helix	حلزوني مزدوج
Analyte	الحليلة (الحلائل) مادة محلَّلة
Analyte-permeable	حليلة ـ منفذة
Chromosomal DNA	الحمض النووي الصبغي
Viral DNA	حمض نووي فيروسي

Computation	حوسبة
Quantum computation	حوسبة كمومية
Vesicles	حويصلات
Biomolecular	حيوجزيئية، جزيئي حيوي
International Technology Roadmap of Semiconductors-ITRS	خارطة الطريق الدولية لتكنولوجيا أنصاف الموصلات
Free radical polymerization	خالٍ من بلمرة شقّ
Digits	خانات
Magnetic beads	خرزات مغنطيسية
Ceramic	خزفي
Optoelectronic properties	خصائص إلكترونية بصرية
Line booster	خط التعزيز
Meridian	خط الطول
Diagonal	خط قطري
Coplanar transmission lines	خطوط النقل المتحدة المستوي
Fuel cell	خلايا الوقود
Thermopiles	خلايا حرارية
Melt mixing	خلط انصهاري
Defective	خلل، معيوب
Dislocations	خلوع
Cell-mimetic	خليوية ـ محاكية
Algorithms	خوارزميات
Quantum algorithms	خوارزميات كمومية
Filamentous	خيطي
Filamentation	خيطية
Filament	خييط
Nanofilamentary	خييطية نانوية
Intra	داخل في، ضمن
MTF	دالات انتقال تضمين
Work function	دالة الشغل

Thresholding function	دالة عتبية
Lorentzian function	دالة لورانتزية
Wavefunction	دالة موجية
Daltons	دالتونات
Molasses	دبس
Extrinsic	دخيل
Transition temperature	درجة حرارة التحول أو الانتقال
Glass transition temperature	درجة حرارة التزجج
Notations	دلالات، مدونات، تنويتات
Guiding	دليل
Waveguide	دليل موجي
Endohedral	دواخل الأوجه
Endofullerenes	دواخل الفوليرينات
Eigenfunctions	دوال إيجن
Vortices (vortex)	دوامات (دوامة)
On and off cycles	دورات فتح وإغلاق
Periodicity	دورية
Subthreshold	دون العتبة
Submicron	دون ميكروية
Aromatic diamine	ديامين عطري
Dialysis	ديلزة
Thermodynamic	ديناميكية حرارية
Random access memory-RAM	ذاكرة النفاذ (أو الوصول) العشوائي
Magnetoresistive random acces memory-MRAM	ذاكرة الوصول العشوائي المقاوم المغنطيسي
Interstitial atoms	ذرات فرجية
Serif	ذنابة: خط يُنهي به أعلى الحرف
Nanoporous	ذو مسام نانوية
Resin	راتينج
Tip	رأس

Leaky	راشحة
Quaternary	رُباع
Tetrahedron	رباعي الأوجه
Quadrant (quadrants)	ربعية (ربعيات)
Order	رتبة
Third order	رتبة ثالثة
Resilient	رَجوُعيّ، مرونة
Sputtering	رشرشة، ترذيذ
Wafer	رقاقة، وافر
Figure of merit	رقم الاستحقاق، وجه الجدارة
Digital	رقمي
Corner stone	ركن، حجر الزاوية
Substrate	ركيزة، مادة أساس
Nuclear magnetic resonance-NMR	رنين مغناطيسي نووي
Dangling bonds	روابط متدلية
Rhodopsin	رودوبسين
Stencil	روسم
Brillouin	رويان
Ribosomes	ريبوزومات
Overglass	زجاج زائد
Glass passivation	زجاج سلبي
Crawling	زحف
Momentum	زخم
Spin momentum	زخم تدويمي، (غزلي)
Angular momentum	زخم زاوي
Spin angular momentum	زخم زاوي دومي
Orbital angular momentum	زخم زاوي مداري
Superhalo implant	زرع فوق هالة
Nanomechanical paddle	زعانف ميكانيكية نانوية
Fin	زعنفة

Torsional paddle	زعنقة انفتالية
Time - multiplexing	زمن ـ تقابلي متعدد
Relaxation time	زمن الاسترخاء
Capture time	زمن الالتقاف
Switching time	زمن التبديل
Settling time	زمن لازم للاستقرار
Aberration	زيغ، اضطراب، شذوذ
Static	ساكن
Ternary alloys	سبائك ثلاثية
Heptagon	سباعي الأضلاع
Precession	السبق
Plug flow	سدادة تدفق
Platter	سدر
Magnetic platter	سدر مغناطيسي
Group velocity	سرعة الجمع
Rapid reversal	سريعة انقلاب
Imaging focal plane	سطح بؤري صوري
Air-bearing -surface ABS	سطح محمل ـ الهواء
Meniscus	سطح هلالي للسائل
Capacity	سعة
Capacitance microscopy	سعة المجهرية
Scaffold	سقالة
Chirp	سقسقة
Low chirp	سقسقة منخفضة
Population	سكان
Silicon on insulator- SOI	سليكون فوق عازلٍ
Doped silicon	سليكون مشاب
Synchrotron	سنكروترون (مسرع تزامني)
Eutectic	سهلة الانصهار
Hard drive	سواقة الصلب

Hard disk drive	سواقه الأسطوانة الصلبة
Disadvantage	سيئة، نقطة ضعف، مثلبة
Processive	سيَّار
Poling process	سيرورة الاستقطاب
Planar process	سيرورة مستوية
Tapping mode operation	سيرورة وضعية النقر
Feedback control	سيطرة بالتغذية المرتدة
Shallow hydrogenic Impurity	شائبة هيدروجينية ضحلة
Generic	شامل
Long Haul networks	شبكات عنكبوتية لمسافة طويلة
Jelly network	شبكة هلامية
Lattice	شبكة، شبكية
Pseudocrystalline	شبه بلّوري
Quasiparticle	شبه جسيم
Pseseudo gap	شبه فجوة
Quasi-discrete	شبه منفصلة
Dendrimer	شجري التشعب
Charging	الشحن
Transient charges	شحنات عابرة
Transient charges	شحنات عابرة
Intensity	شدة، (شدد)
Boundary condition	شرط حدِّي، شرط المتخامة
Indium - flush	شطف ـ أنديوم
Capillarity	شعرية، شعري
Superlattice	شعرية فائقة
Flanges	شفاه، تركيب مُشَّفه
Motif	شكل أساسي
Allotropic	شكل تآصلي
Profile	شكل جانبي، سيماء
Gaussian form	شكل غاوسي

Dopants	شوائب
Stringer	صارمة
Spin casti	صب دومي، صب غزلي
Sheet	صفيحة
Array	صفيفة (صفائف)
Dilute array	صفيفة مخففة
Hardness	صلابة
Rigidity	صلابة
Spin valve	صمام التدويم
Sonication	صوتنة
Image	صورة
Outline	صورة إجمالية، ملخص
Profile	صورة جانبية، سيماء، مقطع رأسي
Micrograph	صورة مجهرية
Sol gel	صول هلامي (صول ـ جل)
Focus control	ضابط البؤرة
Intrinsic quantum noise	ضجيج كمومي جوهري
Electrokinetic pumping	ضخ كهروحركي
Gon	ضلع
Interband	ضمن النطاق
Photovoltaic	فولتضوئية، فولتضوئي
Photo luminescence	تألقية ضوئية
Ground state	طاقة أرضية
Activation energy	طاقة التنشيط
Energy band bending	طاقة أنحناء النطاق
Strain energy	طاقة انفعال
Gibbs free energy	طاقة جبس الحرة
Free energy	طاقة حرة
Energetic	طاقوي، علم الطاقة
Nanotransfer Printing	طباعة بالانتقال النانوي

Micro contact printing	طباعة بالتلامس الميكروي
Cladding layers	طبقات تغطية
Specular layers	طبقات مرآتية
Monolayer	طبقة أحادية
Inversion layer	طبقة الانقلاب، منطقة الانقلاب
Seed layer	طبقة بذرية
Epitaxial layer	طبقة تقيلية، طبقة منماة بلورياً
Layer-by-layer LBL	طبقة تلو طبقة
Wet layer-WL	طبقة رطبة
Hole transport layer-HTL	طبقة نقل الثقوب
Single Buried sacrificial layer	طبقة وحيدة قربانية مطمورة
Nanolayered	طبقية نانوية
Heads or tails	طرة أو نقشة
Lead	طرف
Interferometry	طرق التداخل
Plane wave expansion method - PWEM	طريقة تمدد الموجة المستوية
Weak phase object approximation WPOA	طور الجسم الضعيف التقريبي
Interphase	طور بيني
Microphase	طور ميكروي
Persistent length	طول استمراري
Coherence length	طول التماسك
Transmission spectrum	طيف الانتقال
Layered clay	طين طبقي
Phenomenological	ظاهراتية
Drawback	عائق
Steric hindrance	عائق حيزي، عائق فراغي
Transient	عابر
Beam	عارضة
Stretching beam	عارضة ممتدة

Dielectric	عازل كهربائي
Bragg reflectors	عاكسات براغ
Reduction factor	عامل التخفيض
Heat-capacity convolution factor	عامل التفاف الحرارة النوعية
Surfactant	عامل التوتر السطحي
Quality factor	عامل الجودة
Fill factor-FF	عامل الملء
Threshold	عتبة
Percolation threshold	عتبة تخلّل
Optical lever	عتلة بصرية
Coulter counter	عداد محراثي
Stoichiometric number	عدد التكافؤ
Principal quantum number	عدد كمومي أساسي
pH	عدد هيدروجيني
Scalar	عددي
Uncertainty	عدم اليقين
Non volatile	عدم تطاير
Decoherence	عدم تماسك
Aggressive	عدواني
Liquid crystal display-LCD	عرض السائل البلوري
Trackwidth	عرض المسلك
Bandwidth	عرض النطاق
Linewidth	عرض خط
Full-width at Half-Maximum-FWHM	عرض كامل عند نصف الحد الأقصى
Torque	عزم التدوير
Magnetic moment	عزم مغناطيسي (العزوم المغناطيسية)
Icosahedron	عشريني الأوجه
Stochastic	عشوائية
Polymer latexes	عصارات لبنية بوليمرية
Inertially	عطالياً

Aromatic	عطرية
Ferroelectric	عفوية الاستقطاب الكهربائي
Coulomb blockade	عقبة كولومب
One decade	عقد واحد
Turbidity	عكرة
Counterclockwise	عكس اتجاه دوران عقارب الساعة
Reversible	عكوسة
Sign	علامة
Interferometric	علم القياس بالتداخل الضوئي
Calorimetry	علم تبادل الحرارة، المسعرية
Energetics	علوم الطاقة
Nanoscience	علوم نانوية
Crossbar architecture	عمارة العارضة المتصالبة
Lifetime	عمر
Fatigue time	عمر التعب
Lapping process	عملية التراكب، سيرورة الصقل
Lasing	عملية الليزر
Chemical mechanical process-CMP	عملية كيميائية ميكانيكية
Distort	عوج
Factoring	عوملة
Defects	عيوب
Gas chromatography	غاز لوني
Molecular sieving	غربلة جزيئية
Colloidal	غروي، غرواني
Spin	غزل، دومي، دوامات، غزول
Blended film	غشاء مخلوط
Amorphous	غير بلوري، لابلوري
Irrelevant	غير ذي صلة
Irreversible	غير عكوس
Achiral	غير كيرالي

Unoccupied	غير مأهول
Nonmagnetic	غير مغناطيسي
Spacer	فاصل، مباعد
Radioactive	فاعلية إشعاعية
Numerical aperture	الفتحة العددية
Stop band	فجوة صادة
Spectroscopic gap	فجوة مطيافية
Voids	فراغات
Lobe	فص
Separation of variables	فصل المتغيرات
Separation by Implantation of oxygen -SIMOX	فصل بزرع الأكسجين
Back action	الفعل الخلفي
Untangling	فك
Decoded	فك التشفير
Optical fluorescence	فلورة بصرية
Fluorescence	فلورية، ضيائية
Phosphosilicate glass-PSG	فوسفوسليكات زجاجية
Disordered	فوضوية
Deep UV	فوق البنفسجي العميق
Supramolecular	فوق الجزيئية
Hall voltage	فولتية هول
Fullerenes	فوليرينات
Incar-fullerenes	فوليرينات حاجزة
Phonon	الفونون
Longitudinal acoustic phonons	فونونات صوتية طولية
In-plane	في المستوي
Empirical	قائم على التجربة، تجريبي، اختباري
Miscible	قابل للامتزاج
Crosslinkable	قابل للتشبيك

Tractable	قابل للسحب
Ductile	قابل للسحب، مطيلية
Thermoplastic	قابلة للتلين بالحرارة، بلاستك حراري، لدائن حرارية
Reconfigurable	قابلية إعادة التشكيل
Tunability	قابلية التوليف
Solubility	قابلية الذوبان
Adressability	قابلية العنونة
Tunability spectra	قابلية توليف الأطياف
Rigid	قاسية
Bottom-up	قاع ـ أعلى
Isolated pentagon rule - IPR	قاعدة الخماسي المعزول
Rule of thumb	قاعدة قائمة على الممارسة أو الخبرة، قياس تقريبي
String of bits	قافلة من بيتات
Template	قالب
Matrix	قالب، مصفوفة
Canonical	قانوني
Geodesic domes	قباب جيوديسية
Cap	قبعة
Hydrophobic functionalities	قدرات وظيفية لا مائية
Thermopower	قدرة حرارية
Ballistic	قذفية
Sacrificial	قربانية، ذوابة
Iridescent color	قزحية الألوان
Flake	قشيرة
Pellicle	قشيرة رقيقة
Undercut	قص أسفلي
Inertia	قصور ذاتي، عطالة
Polarity	قطبية

Dual hydropholic - polar (h-p)	قطبية مزدوجة كارهة للماء
Metropolitan segment of telecom.	قطعة الاتصالات عن بعد الحاضرية
Potential segment	قطعة الكمون
Segmented	قطعي
Parabolas	قطوع مكافئة
Thermal hopping	قفز حراري
Inverter	قلاب، محول عكسي
Pilot pen	قلم دليلي
Oligo	قليل صغير منقوص، قلة
Top-down	قمة ـ أسفل
Vertices	قمم
Mask	قناع
Photomask	قناع ضوئي
Coercivity	قهرية
Restoring force	قوة الاستعادة
Shear force	قوة القص
Osmotic force	قوة تناضحية
Drag force	قوة جر
Sinusoidal driving force	قوة حافزة جيبية
Electromotive force-e.m.f	قوة دافعة كهربائية
Electromotive force	قوة محركة كهربائية
Electric arc	قوس كهربائي
Shell	قوقعة
Solvation forces	قوى التذاوب
Dispersion forces	قوى التشتيث
Steric forces	قوى ترتيب الذرات
Stoichiometry	قياس الاتحاد العنصري
Analytical mass spectrometry	قياس الطيف الكتلي التحليلي
Electrospray mass spectrometry	قياس الطيف الكتلي الكهرومرذاذي
Contour plot measuring	قياس رسم المحيط

Inertial measurement	قياسات عطالية
Eigenvalues	قيم إيجن
Gylcocalyx	كأس سكري
Detector	كاشف محس
Hot embossing	كبس حار
Cryptographic	الكتابة السرية
Write	كتابة، نقش
Spintronic	الكترونيات دوامة، غزلترونيك
Organic optoelectronic	الكترونية بصرية عضوية
Block	كتلي، جسِيم
Areal storage density	كثافة التخزين المساحية
Latex spheres	كريات مطاطية
Stiffness	كزازة، جساءة
Differentiate gain	كسب تفاضلي
Broadband gain	كسب عرض النطاق
Proportional gain	كسب متناسب
Polar fraction-f	كسر قطبي
Average polar fraction	كسر متوسط القطبية
Break-junction	كسر ـ الوصلة
Moiety	كسرة
Efficiency	كفاءة
Luminous efficiency	كفاءة الضيائية أو التألقية
Confinement potential	كمون الحصر
Streaming potential	كمون دفقي
Electroosmosis	كهروتناضحي، تناضح كهربائي
Piezoelectric	كهروضغطي
Electrochemically	كهروكيميائي
Microlecttromechanical-MEMS	كهروميكانيكي ميكروي
Nanoelectromechanical	كهروميكانيكي نانوي
Bio-MEMS	كهروميكانيكية ـ ميكروية ـ حيوية

Electroactive	كهروناشط
Electromigration	كهروهجرة
Collagen	كولاجين
Stack	كومة
Cubits	كيوبيتات
Anisotropy	لا تناحي، تباين الخواص باختلاف المحور
Nonlinear	لا خطي
Anisotropic	لا متناحي الخواص، تباين الخواص
Noncovalent	لاتساهمية
Corollary	لازمة
Derivatization	لاشتقاق
Opacity	لاشفافية
Label	لاصق، بطاقة، وسم
Electroless	لاكهربائي
Infinite	لانهائي
Bond pads	لبّادات الربط
Building blocks	لبنات بناء
Synthons	لبنات منفصلة
Latex	لثى، (لبن الشجر)
Plasticity	لُدانة
Scrolls	لفائف
Desorption	لفظ المواد الممتزة
Hydrolytic biodegradation	التحلل الحيوي المائي
Technological platform	لوحة تقانية (تكنولوجية)
Microhotplate	لوحة حارة ميكروية
Chiral superhelices	لولبيات فائقة كيرالية
Chromatic	لوني
Liposomes	ليبوزومات
Stealth liposomes	ليبوزومات انسلالية
Lipids	ليبيدات، دهون

Dip-pen lithography	ليثوغرافيا القلم المغمس
Scanning probe lithography	ليثوغرافيا المجس الماسح
Lithography	ليثوغرافيا،
Excimer laser	ليزر استحثاث
Diode laser	ليزر ثنائي
Vertical cavity surface emitting lasers-VCSELS	ليزرات السطح الباعث للفجوة الشاقولية
Light-emitting diodes - LEDS	ليزرات باعثة للضوء
Distributed Bragg reflector-DBR	ليزرات موزع براغ العاكس
Hydrophilic	مؤتلف للماء أو محب للماء
Metastable	مؤقتة استقرار، شبه المستقر
Transconductance	ما وراء الموصلية
Microfluidics	مائعيات ميكروية
Microfluidic	مائعية ميكروية
Nanofluidic	مائعية نانوية
Fluidity	مائعية، ميوعة
Resist	مادة ممانعة (واقية)
Scanning tunneling	ماسح نفقي
Macrocyclic	ماكرودورية
Donors	مانحين
Occupied	مأهول
Confocal	مبائر، متمحرق
Truncated	مبتور
Pauli exclusion principle	مبدأ استبعاد باولي
Switch	مبدال
Heat sinks	مبدلات حرارية
Fast switches	مبدلات سريعة
Protonate	مبرتن
Optical susceptilbilities	متأثِّريات بصرية
Susceptibility	متأثِّرية، طواعية، حساسية

Allotrope	متآصل
Durability	متانة
Yield strength	متانة المنتج
Reciprocal	متبادل
Scattered	متبعثر
Residual	متبقٍ
Enatiomers	متبلورات مضادة
Vector	مُتَجَه، حامل
Wavevector	متجه موجي
Coaxial	متحد المحور
Quad-psds	متحسس للكشف عن الموقع رباعية
Solvated	متذاوب
Inequality	متراجحة، متباينة
Conjugated	مترافقة
Collinear	متسامت
Isotherm	متساوي درجة الحرارة
Continuum	متصل
Polyelectrolyte	متعدد الإلكتروليت
Polyhedron	متعدد الأوجه (متعددات الأوجه)
Multilayer	متعدد الطبقات
Polycyclic	متعددة الدورات
Multi-faceted	متعددة الوجيهات
Multivalent	متعددو التكافؤ
Heterostructured	متغايرة البنية
Lumpy	متكتل
Coherent	متماسك
Assembly counterpart	متمم تجميع
Isotropic	متناحي
Sophisticated	متنوقة
Parallel	متوازٍ

Antiparallel-AP	متوازي مضاد (مضاد التوازي)
Simultaneous	متواقت
Average molecular shape	متوسط الشكل الجزيئي
Mean free path	متوسط المسار الحر
Gravimetric	مثقالي
Gravimetric	مثقالي
Thermal desorption	مج حراري
Field	مجال
Bright field	المجال الساطع
Coercive field	مجال قهري
Pinning field	مجال مثبِّت
Fringing field	مجال مهدَّب
Shear fields	مجالات القص
Stray fields	مجالات شاردة
Scanned-probe	مجس ماسح
Batch processing	مجمل المعالجات
Amino groups	مجموعات أمينية
Carbon clusters	مجموعات عنقودية كربونية
Hydroxyl groups	مجموعات هيدروكسيلية
Cluster	مجموعة عنقودية
Lateral force microscope	مجهر القوة الجانبية
Atomic force microscope AFM	مجهر القوة الذري
Scanning force microscope SFM	مجهر القوة المسحي
Scanning probe microscope- SPM	مجهر المجس الماسح
Near field scanning optical microscope-nsom (SNOM)	مجهر المسح الضوئي للحقل القريب
Scanning tunneling microscope-STM	مجهر المسح النفقي
Transmission electron microscope-tem	مجهرية الانتقال الإلكتروني
Atomic force microscopy	مجهرية القوة الذرية
Scanning electron microscopy - SEM	مجهرية المسح إلكترونية

Cryo-transmission electron microscopy-cryo-TEM	مجهرية انتقال الإلكترون المبرد
Phase contrast Microscopy - PCM	مجهرية تغاير الطور
Scannig tunneling microscopy - STM	مجهرية نفقية الماسحة
Biomimetic	محاكاة الحيوية، مقايسة حيوية
Synthetic mimics	محاكاة تركيبية
Electroneutrality	محايدة كهربائية
Electrophilic	محبة لإلكترونات
Nucleophilic	محبة للنواة
Step motor	محرك ذو خطوات
Biological motors	محركات بيولوجية
Biomotors	محركات حيوية
Diffraction grating	محزِّة الحيود
Bragg grating	محزوز براغ
Arrayed waveguide gratings-AWG	محزوز دليل موجي منظم
Force amplified biological sensor-FABS	محس حيوي مضخِّم قوة
Quantum dot infrared photodetector - QDIP	محس ضوئي للأشعة تحت الحمراء نقطة كمومية
Fingerprint biometric	محسات طبقة الأصبع الحيوية
Inductive sensors	محسات محثة
Decomposed	محلّلة
Analytical solution	محلول تحليلي
Free solution	محلول خال
Contour disk	محيط القرص
Issues	المخارج
Media scaling issues	مخارج تحجيم الأوساط
Holey	مخرمة
Nanocone	مخروط نانوي
Chelator	مخلبي، كيلاتي
Lowest unoccupied molecular orbital-LUMO	المدار الجزيئي الأدنى غير المأهول

Hückel molecular orbital- HMO	مدار هوكل الجزيئي
Highest occupied molecular orbitals - HOMO's	المدارات الجزيئية الأعلى المأهولة
Unoccupied molecular orbitals -LUMO's	مدارات جزيئية غير مأهولة
Entry	مدخل
Mesoscopic	مدى متوسط
Harmonic oscillator	مذبذب توافقي
Coordinating solvent	مذيب تنسيق
Worm micelle	مذيل دودي
Correlated	المرتبطة ببعضها البعض
Anchors	مرتكزات
Filter	مُرشِح
Optical notch filters	مرشحات مثلمة بصرية
Interdgitated	مرقم داخلياً
Quantum dot composite-QDC	مركب نقطة الكم
Multiexciton complexes	مركبات متعدد الإيكسايتن
Ligands	مركبات معقدة أيونات، جزيئات أو ما شابه، ليغاندات
Nanocomposites	مركبات نانوية
Stress-concentrators	مركزات الإجهاد
Resonator	مرنان
Mechanical resonators	مرنانات ميكانيكية
Thermoelastic	مرونة حرارية
Viscoelastic	مرونة لزجة
Intermixing	مزج داخلي
Amphiphilic	مزدوج الميول، أمفيليك
Amphilies	مزدوجا الألفة
Lubricant	مزلّقة
Areal	مساحية
Assisted tunneling	مساعد نفقي

Parity	مساواة
Probe	مسبار، مجس، ميل
Optical lever readout	مستخرج العتلة البصرية
Tapering	مستدق
Sensor	مستشعر
Recovered	مستعاد
Biological receptors	مستقبلات حيوية
Planar	مستو، مسطح
Acceptor level	مستوى المتقبل
Intersublevel- VISL	مستوى فرعي بيني
Discrete levels	مستويات متقطعة
Blank	مسح، نظيف، عاري فراغ
Track	مسلك
Cross-track	مسلك ـ تقاطع
Retrograde-doped	مشابة تقهقرة
Grating gratings	مشبكة المشابك
Organosilane precursors	مشتقات سيلان عضوي
Human Genome project	مشروع الجينوم البشري
Actuator	مشغِّل
Mechanical actuators	مشغلات ميكانيكية
Encoded	مشفرة
Focus lamp	مصباح بؤري
Mercury arc lamp	مصباح قوسي زئبقي
Source	مصدر
Liquid metal ion source - LMIS	مصدر أيونات معدن سائل
Drain	مصرف
Lightly doped drain LDD	مصرف ذو إشابة مخففة
Identity matrix	مصفوفة متطابقة
Compliant matrix	مصفوفة متوافقة
Heavy-duty	مصمادة

Counterions	مضادات الأيونات، أيونات مضادة
Anti-static	مضادة للكهرباء
Photomultiplier	مضاعف ضوئي
Frequency doubling	مضاعفة التردد
Electron pump	مضخة إلكترونات
Optically-pumped	مضخة بصرية
Lock-in amplifier	مضخم إحكام
Erbium doped. Fiber amplifier-EDFA	مضخم إربيوم لليف المشاب
Pre-amp	مضخم متقدم
Proportional amplifier	مضخم متناسب
Semiconductor optical Amplifiers - SOA	مضخمات بصرية نصف موصلة
Mathematical identities	مطابقات رياضية
Elastomer	مطاط تركيبي
Spectroscopy	مطيافية
Fluorescence correlation spectroscopy-FCS	مطيافية الارتباط المتبادل الفلوري
Photoemission spectroscopy	مطيافية الانبعاث الضوئي
Scanning tunneling spectroscopy STS	مطيافية المسح النفقي
Calorimetric spectroscopy	مطيافية المسعرية
Calorimetric spectroscopy	مطيافية تبادل حراري
Raman spectroscopy	مطيافية رامان
Tunneling spectroscopy	مطيافية نفقية
Shaded	مظلل
Continuity equations	معادلات الاستمرارية
Transition metals	معادن انتقالية
Processor	معالج
Microprocessors	معالجات صغرية
Processing	معالجة
Transmission coefficient	معامل الانتقال، معامل النفاذية
Ductility coefficient	معامل السحب، معامل المطيلية

Impedance	معاوقة
Titration	معايرة
Nanotitration	معايرة نانوية
Inspection	معاينة
Relaxation rates	معدلات استرخاء
Complex	معقد
Suspensions	معلقات
Parameter	معلمة، برامتر، l، s'
Standard	معياري
Permanent magnets	مغانط دائمة
Encapsulants	مغلفات
Vesicle encapsulators	مغلفات حويصلية
Ferromagnetic	مغناطيسية حديدية، فيرّومغناطيسية
Ferromagnet	مغنطيس حديدي
Magnetostatic	مغنطيسي سكوني
Magnetomotive	مغنطيسية حركية
Bohr magnetron	مغنيطرون بور
Exchange interaction	مفاعيل تبادلية
Hall-effect	مفعول هول
Expansion	مفكوك
Asymptotically	مقاربة
Complex conjugate	مقارنة معقدة
Clearing	مقاصة، تنقية، ترويق
Photoresistive doped silicon	مقاوم ضغطي
Piezoresistive	مقاوم ضغطي
Magnetoresistive	مقاوم مغناطيسي
Giant magnetoresistive	مقاوم مغنطيسي عملاق
Tunneling magnetoresistance read heads	مقاوم مغنطيسي نفقي في الرؤوس القارئة
Wear resistance	مقاومة البلى

Shunting resistance	مقاومة القصر
Ballistic magnetoresistance-BMR	المقاومة المغنطيسية القذفية (الباليستية)
Magnetoresistance	مقاومة مغناطيسية
Giant magnetic resistance-GMR	مقاومة مغناطيسية عملاقة
Anisotropic magnetoresistance-AMR	مقاومة مغناطيسية لا متناحية
Colossal magnetoresistance- cmr	مقاومة مغنطيسية جبارة
Enormous magnetoresistance - EMR	مقاومة مغنطيسية هائلة
Photoresistivity	مقاومية ضغطية
Bulk resistivity	مقاومية كتلية
Bulk resistivity	مقاومية كتلية
Resistivity	مقاوميّة، مقاومة نوعية
Swap	مقايضة
Convective accelerometers	مقاييس تسارع الحمل الحراري
Intercalants	مقحمات
Yoke	مقرن
Bolometer	مقياس الطاقة الإشعاعية الحرارية
Quadrupole mass spectrometer-QMS	مقياس الطيف الكتلي الرباعي الأقطاب
Ellipsometric - measure	مقياس القطع الناقص
Elastometer	مقياس المرونة
Discrete accelerometer	مقياس تسارع منفصل
Small scale integration SSI	مقياس تكامل صغير
Mesoscopic	مقياس متوسطي
Nanoscale	مقياس نانوي
Criterion	مقياس، ضابط، معيار
Photodetector	مكشاف ضوئي، كاشف ضوئي
Body-centered cubic-bcc	مكعب مركزي الجسم
Face-centered cubic-FCC	مكعب مركزي الوجه
Cubic-close-packed	مكعب مقفل التوضيب
Machine	مكنة
Key components	مكونات رئيسية

Annealed	ملدَّن
Pipette	مِصّ
Bare region	مناطق مجردة
Perspectives	مناظير، مشاهد
Enzyme - linked immunosorbent-ELISE	مناعة الامتزاز لأنزيم مرتبط
Enzyme - linked immunosorbent-ELISE	مناعة الامتزاز لأنزيم مرتبط
Manipulator	مناور
Nanomanipulator	مناور نانوي
Platform	منبر
Degenerate	منحل
Single-degenerate	مُنحل ـ انفرادي
Mastercurve	منحنى رئيسي
Transfer curve	منحنى محوَّل
Bisector	منصِّف
Brillouin zone	منطقة بريوان
Depletion region	منطقة نضوب
Heart pacemeaker	منظِّم خطوات القلب
Ink jet	منفث حبر
Discrete	منفصلة
Oligonucleotide	منقوص النويتيد، نيوكليوتيد
Excited	مهيج، مثار
Chemisorbs	المواد الكيميائية الممتزة
Charge-offset	موازن ـ الشحنة
Offset	موازنة
To offset	موازنة
Evanescent waves	موجات التلاشي
Surface evanescent waves	موجات زائلة سريعاً عند السطح
Traveling waves	موجات متقدمة
Standing waves	موجات متوقفة، موجات موقوفة
Traveling - wave dielectrophoresis-TWDEP	موجات موقوفة لثنائي الهجرة الكهربائية

Plane wave	موجة مستوية
Uniform	موحد، منتظم
Gene	مورثة
Conductance	موصلية
Conductivity	موصلية
Superconductivity	موصلية فائقة
Magnetoconductance	موصلية مغنطيسية
Rest position	موقع سكوني
Monomers	مونوميرات
Variable optical Attenuators-VOA	موهِنات بصرية متغيِّرة
Mithochondria	ميتوكوندريا
Mesas	ميسات
Microelectronics	ميكروالكترونية
Steep subthreshold slope	ميل انحداري دون العتبة
Cantilever	الناتىء، الكابول
Region chemistry	ناحية ـ كيمياء
Partially depleted-PD	ناضب جزئياً
Hydrophobic	نافر للماء أو كاره للماء
Oligomeric	ناقصة قسيمات
Tone	نبرة، نغم
Delineate	نزع خطية
Filling ratio	نسبة الملء
Aspect ratio	نسبة باعية، نسبة الوجاهة
Rectification ratio	نسبة تقويم
Uniformly	نسق موحد
Radius of gyration	نصف قطر الحركة التدويمية
Bohr radius	نصف قطر بوهر
Semi log	نصف لوغاريتمي
Semiconductor	نصف موصل
N-type semiconductor	نصف موصل نوع ـ n

Luminance	نصوع
Ostwald ripening	نضوج اوستوالد
Flip-flop	نطاط ، قلاب
Valence band-VB	نطاق التكافوء
Conduction band-CB	نطاق التوصيل
Parabolic band approximation	نطاق القطع المكافئ التقريبي
Band offset	نطاق الموازنة
Bandgap	نطاق فجوة
Electronic bands	نطاقات إلكترونية
Micro total anaylsis system-MTAS	نظام التحليل الكامل الميكروي
Global positioning navigation system-GPNS	نظام الملاحة لتحديد الموقع
Nanoelectromechanical system-NEMS	نظام كهروميكانيكي نانوي
Orthodox theory	نظرية أرثوذكسية
Transmittance	النفاذية
Electric susceptibility	نفاذية كهربائية
Tunneling	نفقي
Sequential tunneling	نفقية تتابعية
Coherent tunneling	نفقية تماسكية
Co-tunneling	نفقية مشاركة
Imprint	نقش
Direct writing by electron beam-DWEB	نقش مباشر بواسطة حزمة الإلكترونات
Nanoimprint	نقش نانوي
Transition point	نقطة الانتقال
Quiescent point	نقطة ساكنة
Point defects	نقطة عيوب
Quantum dot	نقطة كمومية
Point	نقطة ، نقطي
Etch	نمّش ، ينمّش
Quadratic growth	نمو تربيعي

Reptation model	نموذج ثعباني
Finite	نهائي
Byproduct	نواتج ثانوية
Novasomes	نوفازومات
Nucleons	النويات
Migration	الهجرة
Electrophoresis, electrophoretic	هجرة كهربائية، رحلان كهربائي
Brittle	هشّ
Gel	هلامي
Halogenations	هلجنة
Filamentous cytosqueletons	هياكل خلوية خيطية
Hydrocarbon	هيدروكربون
Cytosqueletons	هيكل خلوي
Tags	واسمات
Transduce	وتحويل
Exohedral	وجه خارجي
Dimeric units	وحدات ديمرية
Subunits	وحدات فرعية
Monolithic	وحدة متراصة
Unitary	وحدية
Leaflet	وريقة
Airbags	وسادات هوائية
Mid-block	وسط الكتلة
Catalytic	وسيطي، حفاز
Metal via	وسيلة المعدن
Junction	وصلة
Salt bridge junction	وصلة جسر مالحة
Bulk heterojunction	وصلة متغايرة جسيمية
Double tunnel junction	وصلة نفقية مزدوجة
Hydrophilic functionalities	وظيفية مؤتلفة مع الماء

Nucleate	يأخذ شكل نواة، يتنوى
Unrolled	يبسط
Coalesce	يتكتل
Impinge	يرتطم
Recover	يستعيد
Decant	يصفق
Overcompensate	يعوِّض بزيادة
Epitomize	يلخص
Anneal	يلدَّن
Fluidize	يميع
Buckle	ينبعج

ثبت المصطلحات
إنجليزي ـــ عربي

Abbe term	حد آبي
Aberration	زيغ، اضطراب، شذوذ
Ablation	تخوية، استئصال
Absolute fluctuations	تقلبات مطلقة
Acceptor level	مستوى المتقبل
Achiral	غير كيرالي
Acoustic modes	أنماط صوتية
Actin	أكتين
Activation energy	طاقة التنشيط
Actuating	تشغيل
Actuator	مشغِّل
Adenosine diphosphate - ADP	أدينوزين ثنائي الفوسفات
Adenosine triphosphate - ATP	أدينوزين ثلاثي الفوسفات
Adressability	قابلية العنونة
Adsorption	امتزاز
Advance	تقدم
Affinity	ألفة
Aggregates	تراكمات، تجمعات
Aggressive	عدواني
Airbags	وسادات هوائية
Air-bearing -surface ABS	سطح محمل ـ الهواء
Airy disk	بقعة مركزية ضوئية

Algorithms	خوارزميات
Aligner	أداة اصطفاف
Allotrope	متآصل
Allotropic	شكل تآصلي
Amino acids	أحماض أمينية
Amino groups	مجموعات أمينية
Amorphous	غير بلوري، لابلوري
Amphilies	مزدوجا الألفة
Amphiphilic	مزدوج الميول، أمفيليك
Amplitude	اتساع، مطال
Analog	تناظري
Analyte	الحليلة (الحلائل) مادة محلَّلة
Analyte molecules	جزيئات حليلية
Analyte species	أنواع حليلية
Analyte-permeable	حليلة ـ منفذة
Analytical mass spectrometry	قياس الطيف الكتلي التحليلي
Analytical solution	محلول تحليلي
Anastase	أنستاز
Anchors	مرتكزات
Angular momentum	زخم زاوي
Anisotropic	لا متناحي الخواص، تباين الخواص
Anisotropic magnetoresistance-AMR	مقاومة مغناطيسية لا متناحية
Anisotropy	لا تناحي، تباين الخواص باختلاف المحور
Anneal	يلدِّن
Annealed	ملدَّن
Annealing	تلدين
Annular symmetry	تناظر حلقي
Antiferromagnetic	الحديدية المغناطيسية المضادة
Antiparallel-AP	متوازي مضاد (مضاد التوازي)

Anti-static	مضادة للكهرباء
Application specific integrated circuit-ASIC	تطبيق نوعي لدارة متكاملة
Aqueous dispersion	تشتيت مائي
Aqueous self-assembly	تجميع ذاتي مائي
Areal	مساحية
Areal storage density	كثافة التخزين المساحية
Aromatic	عطرية
Aromatic diamine	ديامين عطري
Array	صفيفة (صفائف)
Arrayed waveguide gratings-AWG	محزوز دليل موجي منظم
Aspect ratio	نسبة باعية، نسبة الوجاهة
Assembly counterpart	متمم تجميع
Assisted tunneling	مساعد نفقي
Asymptotically	مقاربة
Atomic force microscope AFM	مجهر القوة الذري
Atomic force microscopy	مجهرية القوة الذرية
Avalanche	انهيار
Avalanche photodiode-APD	انهيار الثنائي الضوئي
Average molecular shape	متوسط الشكل الجزيئي
Average polar fraction	كسر متوسط القطبية
Back action	الفعل الخلفي
Backbone	الأساس الفقري، فقار
Backscattered	تبعثر مرتد، استطارة خلفية
Backscattering	التبعثر المرتد
Bacterial expression systems	أنظمة تعبير بكتيرية
Bacteriorhodopsin	بكتيريورودوبسين
Ballistic	قذفية
Ballistic magnetoresistance-BMR	المقاومة المغنطيسية القذفية (الباليستية)
Band offset	نطاق الموازنة

Bandgap	نطاق فجوة
Bandwidth	عرض النطاق
Bare region	مناطق مجردة
Base pairs	أزواج أساسية
Batch processing	مجمل المعالجات
Beam	عارضة
Belly	جوف
Biexciton	ثنائي إيكسايتون
Binary	ثنائية، ثنائي
Biological motors	محركات بيولوجية
Biological receptors	مستقبلات حيوية
Bio-MEMS	كهروميكانيكية ـ ميكروية ـ حيوية
Biomimetic	محاكاة الحيوية، مقايسة حيوية
Biomolecular	حيوجزيئية، جزيئي حيوي
Biomolecules	الجزيئات الحيوية
Biomotors	محركات حيوية
Birefringent	ثنائية الانكسار
Bisector	منصِّف
Bi-stable	استقرار مزدوج
Blank	مسح، نظيف، عاري فراغ
Blend devices	الأجهزة الممزوجة
Blended film	غشاء مخلوط
Block	كتلي، جسِيم
Body-centered cubic-bcc	مكعب مركزي الجسم
Bohr magnetron	مغنيطرون بور
Bohr radius	نصف قطر بوهر
Bolometer	مقياس الطاقة الإشعاعية الحرارية
Bond pads	لبّادات الربط
Bonding	ترابط
Bottom-up	قاع ـ أعلى

Bound electron	إلكترون مقيَّد
Boundary	تخوم
Boundary condition	شرط حدِّي، شرط المتخامة
Bragg grating	محزوز براغ
Bragg reflectors	عاكسات براغ
Breakdown	انهيار
Break-junction	كسر ـ الوصلة
Bright field	المجال الساطع
Brillouin	رويان
Brillouin zone	منطقة بريوان
Brittle	هشّ
Broadband gain	كسب عرض النطاق
Buckle	ينبعج
Building blocks	لبنات بناء
Bulk heterojunction	وصلة متغايرة جسيمية
Bulk micromachining	تشغيل مكني ميكروي جسيمي
Bulk resistivity	مقاومية كتلية
Bulky	جسيمي
Byproduct	نواتج ثانوية
Calcination	تكليس
Calorimetric spectroscopy	مطيافية تبادل حراري
Calorimetric spectroscopy	مطيافية المسعرية
Calorimetry	علم تبادل الحرارة، المسعرية
Canonical	قانوني
Canonical partition	تقسيم الكنسي
Cantilever	الناتىء، الكابول
Cap	قبعة
Capacitance microscopy	سعة المجهرية
Capacity	سعة

Capillarity	شعرية، شعري
Capture time	زمن الالتقاف
Carbon clusters	مجموعات عنقودية كربونية
Carbon nanotube field effect transistors-CNFET	ترانزستورات تأثير المجال من أنابيب نانوية كربونية
Carrier	حاملة
Carrier mobility	حركية الحاملة
Catalytic	وسيطي، حفاز
Cavity	تجويف
Cell-mimetic	خليوية ـ محاكية
Ceramic	خزفي
Channel proteins	بروتينات قنوية
Charge screening	حجب شحنة
Charge-coupled device CCD	جهاز إقران الشحنة
Charge-offset	موازن ـ الشحنة
Charging	الشحن
Chelator	مخلبي، كيلاتي
Chemcial beam epitary - CBE	حزمة التقيّل الكيميائية
Chemical mechanical process-CMP	عملية كيميائية ميكانيكية
Chemical vapor deposition-CVD	ترسيب الأبخرة الكيميائية
Chemisorbs	المواد الكيميائية الممتزة
Chemisorption	امتزاز كيميائي
Chemisorptives	انتشاف كيميائي
Chiral molecule	جزيء مراوان (كيرال)
Chiral superhelices	لولبيات فائقة كيرالية
Chirp	سقسقة
Chromatic	لوني
Chromatic disperssion	التشتت اللوني
Chromosomal DNA	الحمض النووي الصبغي
Cladding layers	طبقات تغطية

Clearing	مقاصة، تنقية، ترويق
Clockwise	اتجاه دوران عقارب الساعة
Cluster	مجموعة عنقودية
Coalesce	يتكتل
Coarse approach	تقريب خشن
Coarse approach mechanism	آلية تقريب خشنة
Coaxial	متحد محور
Codeposition	ترسيب مترافق
Coercive field	مجال قهري
Coercivity	قهرية
Coextrusion	انبثاق معاً
Coherence	تماسك
Coherence length	طول التماسك
Coherent	متماسك
Coherent superposition	تراكب متماسك
Coherent tunneling	نفقية تماسكية
Collagen	كولاجين
Collinear	متسامت
Colloidal	غروي
Colloidal systems	أنظمة غروية
Colossal magnetoresistance- cmr	مقاومة مغنطيسية جبارة
Combination	توفيقات، اتحادات
Complementary	تكميلي
Complex	معقد
Complex conjugate	مقارنة معقدة
Compliant matrix	مصفوفة متوافقة
Computation	حوسبة
Conductance	موصلية
Conduction	توصيل
Conduction band-CB	نطاق التوصيل

Conductivity	موصلية
Configuration	تشكُّل، تشكيل
Confinement	حصر
Confinement potential	كمون الحصر
Confocal	مبائر، متمحرق
Conformation	تكييفي، تشاكل
Conjugated	مترافقة
Conjugated polymers	بوليمرات مترافقة
Constant-field scaling	تحجيم المجال الثابت
Constrictions	تخصُّرات
Contact	تماس
Contact alignment	اصطفاف توصيلي
Continuity equations	معادلات الاستمرارية
Continuum	متصل
Contour disk	محيط القرص
Contour plot measuring	قياس رسم المحيط
Contrast	تباين، تغاير
Convective accelerometers	مقاييس تسارع الحمل الحراري
Conventional	تقليدي
Convergence	تقارب، التقاء
Convolution	التواء
Coordinating solvent	مذيب تنسيق
Coplanar transmission lines	خطوط النقل المتحدة المستوي
Copolymers	بوليمرات مشاركة
Corner stone	ركن، حجر الزاوية
Corollary	لازمة
Correlated	المرتبطة ببعضها البعض
Correlation	ارتباط متبادل
Co-tunneling	نفقية مشاركة
Coulomb blockade	عقبة كولومب

Coulomb damping	تضاؤل كولومب
Coulter counter	عداد محراثي
Counterclockwise	عكس اتجاه دوران عقارب الساعة
Counterions	مضادات الأيونات، أيونات مضادة
Covalent	تساهمي
Crawling	زحف
Criterion	مقياس، ضابط، معيار
Critical	حرج
Cross over	تصالبي
Cross over frequency	تردد التصالب
Crossbar architecture	عمارة العارضة المتصالبة
Crosslinkable	قابل للتشبيك
Cross-track	مسلك ـ تقاطع
Crucible	بُوتقة
Cryo-transmission electron microscopy - cryo-TEM	مجهرية انتقال الإلكترون المبرد
Cryptographic	الكتابة السرية
Crystallinity	تبلور، درجة التبلور
Cubic-close-packed	مكعب مقفل التوضيب
Cubits	كيوبيتات
Current in plane-CIP	تيار في مستوي
Cutoff frequency	تردد القطع
Cytosqueletons	هيكل خلوي
Daltons	دالتونات
Damping	تخامد
Dangling bonds	روابط متدلية
Dative bonding	ترابط مجرور
Decant	يصفق
Decoded	فك التشفير
Decoherence	عدم تماسك

Decomposed	محلّلة
De-doping	إزالة إشابة
Deep UV	فوق البنفسجي العميق
De-excitation	انحلال إثارة
Defective	خلل، معيوب
Defects	عيوب
Defect-tolerant	تسامح ـ العيب
Definition	تعريف، تحديد
Deflection	انحراف
Deflector	حارف
Degenerate	منحل
Delay	تعوّق، تأخر
Delineate	نزع خطية
Dendrimer	شجري التشعب
Depletion region	منطقة نضوب
Depolarization	إزالة أو منع الاستقطاب
Deprotonation	إزالة بروتون
Derivatization	اشتقاق
Desorption	لفظ المواد الممتزة
Detector	كاشف محس
Devitrifying	إزالة التزجج
Diagonal	خط قطري
Dialysis	ديلزة
Diblock	ثنائي الكتلية
Dichotomy	تفرع ثنائي
Dielectric	عازل كهربائي
Dielectrophoresis - DEP	ثنائي الهجرة الكهربائية
Differentiate gain	كسب تفاضلي
Differentiator	أداة التفاضل
Diffraction	انعراج، حيود

Diffraction grating	محززّة الحيود
Diffraction pattern	أنماط الحيود
Diffusivity	انتشارية
Digital	رقمي
Digital light projector-DLP	إسقاط ضوئي رقمي
Digits	خانات
Dilute array	صفيفة مخففة
Dimensional control	تحكم بعدي
Dimeric units	وحدات ديمرية
Diode laser	ليزر ثنائي
Dip-pen lithography	ليثوغرافيا القلم المغمس
Dipping	تغميس
Direct write mode	أسلوب الكتابة المباشرة
Direct writing by electron beam-DWEB	نقش مباشر بواسطة حزمة الإلكترونات
Disadvantage	سيئة، نقطة ضعف، مثلبة
Discharging	تفريغ الشحنة
Discrete	منفصلة
Discrete accelerometer	مقياس تسارع منفصل
Discrete levels	مستويات متقطعة
Discreteness	انفصال
Dislocation relaxation	استرخاء الخلع
Dislocations	خلوع
Disordered	فوضوية
Dispersion	تشتت
Dispersion forces	قوى التشتيت
Distort	عوج
Distortion	اعوجاج
Distributed Bragg reflector-DBR	ليزرات موزع براغ العاكس
Docking	تنقيص، التحام

Donors	مانحين
Dopants	شوائب
Doped silicon	سليكون مشاب
Double helix	حلزوني مزدوج
Double tunnel junction	وصلة نفقية مزدوجة
Double-gate field effect transistor-DG FET	ترانزستور تأثير المجال ذو البوابة المزدوجة
Drag force	قوة جر أو كبح
Drain	مصرف
Drain-Induced barrier lowering-DIBL	تخفيض الحاجز المستحث بالمصرف
Drawback	عائق
Drift	جَرف، انجراف
Dual hydropholic - polar (h-p)	قطبية مزدوجة كارهة للماء
Ductile	قابل للسحب، مطيلية
Ductility coefficient	معامل السحب، معامل المطيلية
Durability	متانة
Efficiency	كفاءة
Eigenfunctions	دوال إيجن
Eigenvalues	قيم إيجن
Elastic strain	انفعال مرن
Elastomer	مطاط تركيبي
Elastometer	مقياس المرونة
Electric arc	قوس كهربائي
Electric susceptibility	نفاذية كهربائية
Electroactive	كهروناشط
Electrochemically	كهروكيميائي
Electrode	إلكترود
Electrodeposition	ترسيب كهربائي
Electrokinetic pumping	ضخ كهروحركي
Electroless	لاكهربائي

Electroluminescence	تلألؤ كهربائي، ضيائية كهربائية
Electromigration	كهروهجرة
Electromotive force	قوة محركة كهربائية
Electromotive force-EMF	قوة دافعة كهربائية
Electron pairing	إقران الإلكترون
Electron pump	مضخة إلكترونات
Electron shuttling	إلكترون مكوكي
Electroneutrality	محايدة كهربائية
Electronic bands	نطاقات إلكترونية
Electroosmosis	كهروتناضحي، تناضح كهربائي
Electrophilic	محبة لإلكترونات
Electrophoresis, electrophoretic	هجرة كهربائية
Electrospray mass spectrometry	قياس الطيف الكتلي الكهرومرذاذي
Ellipsometric - measure	مقياس القطع الناقص
Ellipsometry	استقطابية الضوء
Empirical	قائم على التجربة، تجريبي، اختباري
Empirically	تجريبياً
Emulsification	استحلاب
Enatiomers	متبلورات مضادة
Encapsulants	مغلفات
Encoded	مشفرة
Endofullerenes	دواخل الفوليرينات
Endohedral	دواخل الأوجه
Energetic	طاقوي، علم الطاقة
Energetics	علوم الطاقة
Energy band bending	طاقة انحناء النطاق
Enormous magnetoresistance - EMR	مقاومة مغنطيسية هائلة
Entanglement	التشابك
Entropic recoil	ارتداد إنتروبيكي
Entropic trapping	حجز إنتروبي

Entry	مدخل
Enzyme - linked immunosorbent - ELISE	مناعة الامتزاز لأنزيم مرتبط
Enzyme-linked immunosorbent-ELISE	مناعة الامتزاز لأنزيم مرتبط
Epitaxial	تقيُّلي
Epitaxial layer	طبقة تقيلية، طبقة منماة بلورياً
Epitaxy	تقيل، التنمية البلورية
Epitomize	يلخص
Erbium doped. Fiber amplifier-EDFA	مضخم إربيوم لليف المشاب
Etch	نمّش، ينمّش
Eutectic	سهلة الانصهار
EUV	أشعة فوق البنفسجية المتطرفة
Evanescent waves	موجات التلاشي
Exchange interaction	مفاعيل تبادلية
Exchange splitting	تبادل انشقاقي
Excimer	استحثاث
Excimer laser	ليزر استحثاث
Excitation	إثارة
Excited	مهيج، مثار
Excited state transitions	انتقالات حالة مثارة
Excited states	حالات مثارة
Exciton	إيكسايتون
Exfoliating	توريق
Exohedral	وجه خارجي
Expansion	مفكوك
Exposure	تعرّض
Extreme	حديّة
Extrinsic	دخيل
Extrusion	بثق
Face-centered cubic-FCC	مكعب مركزي الوجه
Factoring	عوملة

Factoring	عوملة
Factoring algorithms	تحويل الخوارزميات إلى عوامل
Factorization	تحليل إلى عوامل
Fast switches	مبدلات سريعة
Fatigue time	عمر التعب
Fault tolerance	استبانة الخطأ
Feedback	تغذية راجعة
Feedback control	سيطرة بالتغذية المرتدة
Ferroelectric	عفوية الاستقطاب الكهربائي
Ferromagnet	مغنطيس حديدي
Ferromagnetic	مغناطيسية حديدية، فيرّومغناطيسية
Fib	حزمة الأيونات المركزة
Field	مجال
Field effect transistors-FET	ترانزستورات تأثير المجال
Figure of merit	رقم الاستحقاق، وجه الجدارة
Figures of merit	أوجه الجدارة
Filament	خيط
Filamentation	خيطية
Filamentous	خيطي
Filamentous cytosqueletons	هياكل خلوية خيطية
Fill factor-FF	عامل الملء
Filling ratio	نسبة الملء
Filter	مُرشِح
Fin	زعنفة
Fine-tuning	تنغيم دقيق
Finger printing	بصمة
Fingerprint biometric	محسات طبقة الأصبع الحيوية
Finite	نهائي
Flake	قشيرة
Flanges	شفاه

Flexural	تثنيّ ، انعطاف
Flip-flop	نطاط ، قلاب
Floating gate	بوابة عائمة
Floating-body	جسم ـ عائم
Flocculation	تلبد
Fluidity	مائعية ، ميوعة
Fluidize	يميع
Fluorescence	فلورية ، ضيائية
Fluorescence correlation spectroscopy-FCS	مطيافية الارتباط المتبادل الفلوري
Focus control	ضابط البؤرة
Focus lamp	مصباح بؤري
Focusing	تبئير
Folding stability	استقرار الطي
Force amplified biological sensor - FABS	محس حيوي مضخِّم قوة
Forced oscillation	اهتزازة قسرية
Forward biased	تحييز أمامي
Fourier transform	تحويل فورييه
Fractal scaling	تحجيم كسوري
Fracture strength	شدة الانكسار
Free energy	طاقة حرة
Free radical polymerization	خالٍ من بلمرة شقّ
Free solution	محلول خال
Free-draining	تصريف ـ حر
Frequency doubling	مضاعفة التردد
Fringing field	مجال مهدَّب
Fuel cell	خلايا الوقود
Fullerenes	فوليرينات
Full-width at Half-Maximum-FWHM	عرض كامل عند نصف الحد الأقصى

Fundamental frequency	تردد أساسي
Gas chromatography	غاز لوني
Gasket	حشيّة
Gaussian form	شكل غاوسي
Gel	هلامي
Gene	مورثة
Generalized scaling	تحجيم عام
Generic	شامل
Genus	جنس
Geodesic domes	قباب جيوديسية
Giant magnetic resistance-GMR	مقاومة مغناطيسية عملاقة
Giant magnetoresistive	مقاوم مغنطيسي عملاق
Gibbs free energy	طاقة جبس الحرة
Glass passivation	زجاج سلبي
Glass transition	انتقال التزجج (تحول زجاجي)
Glass transition temperature	درجة حرارة التزجج
Global positioning navigation system-GPNS	نظام الملاحة لتحديد الموقع
Gon	ضلع
Grains	حبيبات
Graphene	جرافين
Grating gratings	مشبكة المشابك
Gravimetric	مثقالي
Gravimetric	مثقالي
Ground state	طاقة أرضية
Group velocity	سرعة الجمع
Guiding	دليل
Gylcocalyx	كأس سكري
Hall effect	تأثير هول
Hall voltage	فولتية هول

Hall-effect	مفعول هول
Halogenations	هلجنة
Hard disk drive	سواقة الأسطوانة الصلبة
Hard drive	سواقة الصلب
Hardness	صلابة
Harmonic oscillator	مذبذب توافقي
Heads or tails	طرة أو نقشة
Heart pacemeaker	منظِّم خطوات القلب
Heat sinks	مبدلات حرارية
Heat-capacity convolution factor	عامل التفاف الحرارة النوعية
Heavy-duty	مصمادة
Heptagon	سباعي الأضلاع
Heterostructure	بنية متغايرة
Heterostructured	متغايرة البنية
Hidden symmetries yields emission spectra	أطياف انبعاث متماثلات محاصيل مخبأة
Hierarchy	تسلسل هرمي
High performance liquid chromatography - hplc.	أداء عالٍ لوني للسائل
Highest occupied molecular orbitals - HOMO's	مدارات جزيئية الأعلى المأهولة
Hole transport layer-HTL	طبقة نقل الثقوب
Holey	مخرمة
Homopolymers	بوليمرات متشابهة (متماثلة)
Hot embossing	كبس حار
Hückel molecular orbital- HMO	مدار هوكل الجزيئي
Human Genome project	مشروع الجينوم البشري
Hydration	إماهة
Hydrocarbon	هيدروكربون
Hydrogel	جل مائي

Hydrolysis	التحليل بالماء
Hydrolytic biodegradation	التحلل الحيوي المائي
Hydrophilic	مؤتلف للماء أو محب للماء
Hydrophilic functionalities	وظيفية مؤتلفة مع الماء
Hydrophobic	نافر للماء أو كاره للماء
Hydrophobic functionalities	قدرات وظيفية لا مائية
Hydroxyl groups	مجموعات هيدروكسيلية
Hypothetical	افتراضية
Hysteresis	تخلفية
Hysteretic	تخلفّي
Icosahedron	عشريني الأوجه
Identity matrix	مصفوفة متطابقة
Image	صورة
Imaging focal plane	سطح بؤري صوري
Impedance	معاوقة
Impinge	يرتطم
Imprint	نقش
Incar-fullerenes	فوليرينات حاجزة
Incineration	حرق
Indium - flush	شطف ـ أنديوم
Indium Tin oxide - ITO	أنديوم أكسيد القصدير
Inductive sensors	محسات محثة
Inequality	متراجحة، متباينة
Inertia	قصور ذاتي، عطالة
Inertial measurement	قياسات عطالية
Inertially	عطالياً
Infinite	لانهائي
Initiator	بادىء
Ink jet	منفث حبر
In-plane	في المستوي

Inspection	معاينة
Instrumental	أداتية
Integrator	أداة تكامل
Intensity	شدة، (شدد)
Inter	بين، ضمن
Interband	ضمن النطاق
Intercalants	مقحمات
Intercalation	إقحام
Interconnects	ترابطات بينية
Interdgitated	مرقم داخلياً
Interdigitated	بينية التصبع
Interference patterns	أنماط تداخل
Interferometric	علم القياس بالتداخل الضوئي
Interferometric schemes	أشكال تداخلية
Interferometry	طرق التداخل
Intermixing	مزج داخلي
International Technology Roadmap of Semiconductors-ITRS	خارطة الطريق الدولية لتكنولوجيا أنصاف الموصلات
Interphase	طوربيني
Interstitial atoms	ذرات فرجية
Intersublevel- VISL	مستوى فرعي بيني
Intra	داخل في، ضمن
Intramolecular	جزيئي داخلي
Intrinsic	جوهري
Intrinsic carriers concentration	تركيز جوهري للحاملات
Intrinsic quantum noise	ضجيج كمومي جوهري
Intrinsic stresses	إجهادات جوهرية
Inverse opal	أوبال عكسي
Inversion layer	طبقة الانقلاب، منطقة الانقلاب
Inverter	قلاب، محول عكسي

Iridescent color	قزحية الألوان
Irrelevant	غير ذي صلة
Irreversible	غير عكوس
Isolated pentagon rule - IPR	قاعدة الخماسي المعزول
Isotherm	متساوي درجة الحرارة
Isotropic	متناحي
Issues	المخارج
Jelly network	شبكة هلامية
Junction	وصلة
Key components	مكونات رئيسية
Kinetic quenching	إخماد الحركية
Kinetics	حركيات
Label	لاصق، بطاقة، وسم
Lamellar flow	تدفق صفيحي
Laminar flow	انسياب طبقي
Lamination	تصفيح
Lapping process	عملية التراكب، سيرورة الصقل
Laser ablation	تخوية بالليزر
Lasing	عملية الليزر
Lateral force microscope	مجهر القوة الجانبية
Latex	لثى، (لبن الشجر)
Latex spheres	كريات مطاطية
Lattice	شبكة، شبكية
Layer-by-layer LBL	طبقة تلو طبقة
Layered clay	طين طبقي
Lead	طرف
Leaflet	وريقة
Leakage	تسرب
Leaky	راشحة
Leverage	ترفع، تدفع، تدعم، فعل رافعة

Lifetime	عمر
Ligands	مركبات معقدة أيونات، جزيئات أو ما شابه، ليغاندات
Light-emitting diodes - LEDS	ليزرات باعثة للضوء
Lightly doped drain LDD	مصرف ذو إشابة مخففة
Line booster	خط التعزيز
Linewidth	عرض خط
Lipids	ليبيدات، دهون
Liposomes	ليبوزومات
Liquid crystal display-LCD	عرض السائل البلوري
Liquid metal ion source - LMIS	مصدر أيونات معدن سائل
Lithography	ليثوغرافيا،
Lobe	فص
Local deformations	تشوهات مكانية
Lock-in amplifier	مضخم إحكام
Long Haul networks	شبكات عنكبوتية لمسافة طويلة
Longitudinal - optical - LO	بصري طولي
Longitudinal acoustic phonons	فونونات صوتية طولية
Lorentzian function	دالة لورانتزية
Low chirp	سقسقة منخفضة
Lower-lying	الأقل تموضعاً
Lowest unoccupied molecular orbital - LUMO	المدار الجزيئي الأدنى غير المسكون
Lubricant	مزلِّقة
Lumen	تجويف
Luminance	نصوع
Luminescence	تلألؤ، ضيائية، إشعاع ضوئي
Luminous efficiency	كفاءة الضيائية
Lumpy	متكتل
Machine	مكنة

Macrocyclic	ماكرودورية
Magnetic beads	خرزات مغنطيسية
Magnetic moment	عزم مغناطيسي (العزوم المغناطيسية)
Magnetic platter	سدر مغناطيسي
Magnetoconductance	موصلية مغنطيسية
Magnetomotive	مغنطيسية حركية
Magnetoresistance	مقاومة مغناطيسية
Magnetoresistive	مقاوم مغناطيسي
Magnetoresistive random acces memory-MRAM	ذاكرة الوصول العشوائي المقاوم المغنطيسي
Magnetostatic	مغنطيسي سكوني
Magnetostriction	تخصُّر مغنطيسي
Magnetron sputter deposited	ترسيب رشرشة مغينترون
Majority carriers	حاملات الأغلبية
Manipulator	مناور
Many-body	جسم متعدد
Mask	قناع
Mass production	إنتاج كمي
Mastercurve	منحنى رئيسي
Mathematical identities	مطابقات رياضية
Matrix	قالب، مصفوفة
Mean free path	متوسط المسار الحر
Mechanical actuators	مشغلات ميكانيكية
Mechanical resonators	مرنانات ميكانيكية
Media scaling issues	مخارج تحجيم الأوساط
Melt mixing	خلط انصهاري
Meniscus	سطح هلالي للسائل
Mercury arc lamp	مصباح قوسي زئبقي
Meridian	خط الطول
Merit	جدارة، أداء

Mesas	ميسات
Mesoscopic	مدى متوسط
Mesoscopic	مقياس متوسطي
Metabolic	أيضية
Metal oxide semiconductor-MOS	أنصاف موصلات معدن أكسيد
Metal via	وسيلة المعدن
Metallo-organic chemical vapor deposition-MOCVD	ترسيب الأبخرة الكيميائية المعدنية العضوية
Metastable	مؤقتة استقرار، شبه المستقر
Metropolitan segment of telecom.	قطعة الاتصالات عن بعد الحاضرية
Micro contact printing (μχπ)	طباعة بالتلامس الميكروي
Micro electro mechanical systems-MEMS	أنظمة كهروميكنيكية ميكروية
Micro systems technology-MST	تكنولوجيا الأنظمة الميكروية
Micro total anaylsis system-MTAS	نظام التحليل الكامل الميكروي
Microelectronics	ميكروالكترونية
Microfabrication	تصنيع ميكروي
Microfluidic	مائعية ميكروية
Microfluidics	مائعيات ميكروية
Micrograph	صورة مجهرية
Microhotplate	لوحة حارة ميكروية
Microlecttromechanical-MEMS	كهروميكانيكي ميكروي
Micromachined chemical analysis	تحليل كيميائي مشغَّل ميكروياً
Micromachining	تشغيل ميكروي
Micro-opto-electromechanical systems MOEMS	أنظمة كهروميكانيكية ـ ميكروية ـ بصرية
Microphase	طور ميكروي
Microprocessors	معالجات صغرية
Microslip	انزلاق ميكروي
Microtubules	أنيبيبات ميكروية

Mid-block	وسط الكتلة
Migration	الهجرة
Milling	تفريز، حفر
Minority carriers	حاملات الأقلية
Miscible	قابل للامتزاج
Mithochondria	ميتوكوندريا
Mobile dislocations	اختلالات متحركة
Mobility	حركية
Modulation	تضمين، توليف
Moiety	كسرة
Molasses	دبس
Molecular beam epitaxy-MBE	تقيلية الحزمة الجزيئية
Molecular beam epithaxy-MBE	تنمية بتقليّة الحزمة الجزيئية
Molecular sieving	غربلة جزيئية
Momentum	زخم
Monochromatic	أحادي اللون
Monodisperse	أحادي التشتيت
Monodispersion	أحادية التشتت
Monolayer	طبقة أحادية
Monolithic	وحدة متراصة
Monomers	مونوميرات
Morphologies	أشكال تضاريسية
Motif	شكل أساسي
Motility	تحركية
Motor proteins	بروتينات محركة
MTF	دالات انتقال تضمين
Multiexciton complexes	مركبات متعدد الإيكسايتن
Multi-faceted	متعددة الوجيهات
Multilayer	متعدد الطبقات
Multivalent	متعددو التكافؤ

Multiwall carbon nanotubes- mwnts	أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران
Mutually coherent	تماسك تبادلي
Nanocomposites	مركبات نانوية
Nanocone	مخروط نانوي
Nanoconstriction	تضييقات نانوية
Nanoelectromechanical	كهروميكانيكي نانوي
Nanoelectromechanical system-NEMS	نظام كهروميكانيكي نانوي
Nanofilamentary	خييطية نانوية
Nanofluidic	مائعية نانوية
Nanoimprint	نقش نانوي
Nanolayered	طبقية نانوية
Nanomanipulator	مناور نانوي
Nanomechanical paddle	زعانف ميكانيكية نانوية
Nanoparticulate	جسيمية نانوية
Nanoporous	ذو مسام نانوية
Nanoscale	مقياس نانوي
Nanoscience	علوم نانوية
Nanotechnology	تكنولوجيا نانوية
Nanotitration	معايرة نانوية
Nanotransfer Printing (NTP)	طباعة بالانتقال النانوي
Near field scanning optical microscope-nsom (SNOM)	مجهر المسح الضوئي للحقل القريب
Nominal	اسمي
Non volatile	عدم تطاير
Noncovalent	لاتساهمية
Nonlinear	لا خطي
Nonmagnetic	غير مغناطيسي
Normal stress	إجهاد ناظم
Notations	دلالات، مدونات، تنويتات
Notch	ثلم

Novasomes	نوفازومات
N-type semiconductor	نصف موصل نوع ـ n
Nuclear magnetic resonance-NMR	رنين مغناطيسي نووي
Nucleate	يأخذ شكل نواة، يتنوى
Nucleation	تنوي
Nucleons	النويات
Nucleophilic	محبة للنواة
Numerical aperture NA	الفتحة العددية
Occupancy	الإشغال
Occupied	مأهول
Off-axis illumination (OAI)	إضاءة خارج المحور
Off-current	تيار جانبي
Offset	موازنة
Oligo	قليل صغير منقوص، قلة
Oligomeric	ناقصة قسيمات
Oligonucleotide	منقوص النويتيد، نيوكليوتيد
On and off cycles	دورات فتح وإغلاق
One decade	عقد واحد
Onset of Inversion	بداية الانقلاب
Opacity	لاشفافية
Opal	أوبال
Opaline	أوبالانية
Opals	أوبالات
Optical - electrical - optical - OEO	بصرية ـ كهربائية ـ بصرية
Optical birefringence	انكسار بصري ثنائي
Optical fibers	ألياف بصرية
Optical fluorescence	فلورة بصرية
Optical interferometry	تداخلية بصرية
Optical lever	عتلة بصرية
Optical lever readout	مستخرج العتلة البصرية

Optical notch filters	مرشحات مثلمة بصرية
Optical proximity	تقارب بصري
Optical proximity correction - opc	تصحيح بالتقارب البصري
Optical susceptilbilities	متأثِّريات بصرية
Optically-pumped	مضخة بصريةً
Optoelectronic properties	خصائص إلكترونية بصرية
Orbital angular momentum	زخم زاوي مداري
Order	رتبة
Organic light-emitting diodes-OLED	ثنائيات عضوية باعثة للضوء
Organic optoelectronic	إلكترونية بصرية عضوية
Organosilane precursors	مشتقات سيلان عضوي
Orthodox theory	نظرية أرثودكسية
Osmotic force	قوة تناضحية
Ostwald ripening	نضوج اوستوالد
Outline	صورة إجمالية، ملخص
Outlook	استشراف
Overcompensate	يعوِّض بزيادة
Overglass	زجاج زائد
Oxidation	أكسدة
Parabolas	قطوع مكافئة
Parabolic band approximation	نطاق القطع المكافئ التقريبي
Paradigm	باراديغم
Parallel	متوازي
Paramagnetic	بارامغناطيسية
Parameter	معلمة، برامتر، l، s'
Parametric amplification	تضخيم بارامتري
Parity	مساواة
Partially depleted-PD	ناضب جزئياً
Particulate	جسيمي
Partition	تجزئة

Passivation	تخميل، إكساب السلبية
Pauli exclusion principle	مبدأ استبعاد باولي
Peeling	تقشير
Pellicle	قشيرة رقيقة
Percolation	تخلُّل
Percolation threshold	عتبة تخلّل
Periodicity	دورية
Permalloy	برمالوي، سبيكة برم
Permanent magnets	مغانط دائمة
Permeability	إنفاذية
Permeation	تغلغل
Permutations	تبادل
Perpendicular recording	تسجيل عمودي
Persistent length	طول استمراري
Perspectives	مناظير
PH	عدد هيدروجيني
Phagocytic	بلعمي
Phase contrast Microscopy - PCM	مجهرية تغاير الطور
Phase shift	انزياح الطور
Phase shift mask - PSM	أقنعة انزياح الطور
Phased electrodes	إلكترودات ذات طور
Phenomenological	ظاهراتية
Phonon	الفونون
Phosphosilicate glass-PSG	فوسفوسليكات زجاجية
Photo luminescence-PL	ضيائية ضوئية
Photo-bleaching	تقصير بصري
Photo-carrier screening	حاملة بصرية حاجبة
Photocurrent	تيار ضوئي
Photodetector	مكشاف ضوئي، كاشف ضوئي
Photodiode	ثنائي ضوئي

Photoemission spectroscopy	مطيافية الانبعاث الضوئي
Photoluminescence	ضيائية ضوئية
Photomask	قناع ضوئي
Photomultiplier	مضاعف ضوئي
Photomultiplier tube PMT	أنبوب مضاعف ضوئي
Photonic crystals	بلورات فوتونية
Photoresistive doped silicon	مقاوم ضغطي
Photoresistivity	مقاومية ضغطية
Photo-responsivity	استجابة ضوئية
Photosynthetic	تركيبية ضوئية
Photovoltaic	ضوءفولطائية، فولتضوئية
Physical vapor deposition-PVD	ترسيب فيزيائي للبخار
Physisorption	امتزاز فيزيائي
Piezoelectric	كهروضغطي
Piezoresistive	مقاوم ضغطي
Pilot pen	قلم دليلي
Pinning field	مجال مثبِّت
Pipette	ماصّة
Pit	حفرة
Planar	مستو، مسطح
Planar process	سيرورة مستوية
Plane wave	موجة مستوية
Plane wave expansion method - PWEM	طريقة تمدد الموجة المستوية
Plasticity	لُدانة
Platform	منبر
Plating	تغشية
Platter	سدر
Plug flow	سدادة تدفق
Point	نقطة، نقطي

Point defects	نقطة عيوب
Polar fraction-f	كسر قطبي
Polarity	قطبية
Poling process	سيرورة الاستقطاب
Polycyclic	متعددة الدورات
Polyelectrolyte	متعدد الإلكتروليت
Polyethyleneglycol-PEG	بولي إيثيلين جليكول
Polyethyleneoxide-PEO	أكسيد بولي إيتيلين
Polyhedron	متعدد الأوجه (متعددات الأوجه)
Polymer latexes	عصارات لبنية بوليمرية
Polymerization	بلمرة
Polymersome formers	مولدات البوليمرزوم
Polypeptides	بوليببتيدات
Population	سكان
Population inversion	انقلاب سكاني
Position sensitive detector-PSD	جهاز حساس للكشف عن الموقع
Post-processing	بعد المعالجة
Potential segment	قطعة الكمون
Power supply	جهاز التغذية
Powerstrokes	أشواط القدرة
Pre-amp	مضخم متقدم
Precession	السبق
Precursor	بادىء، سلف
Preparation	الإعداد
Prepolymer	بوليمير متقدم
Principal quantum number	عدد كمومي أساسي
Probe	مسبار، مجس، ميل
Processing	معالجة
Processive	سيَّار
Processor	معالج

Profile	صورة جانبية، سيماء، مقطع رأسي
Profile	شكل جانبي
Projection	إسقاط
Proportional amplifier	مضخم متناسب
Proportional controller	تحكم متناسب
Proportional gain	كسب متناسب
Proportional-integration - PI	تكامل متناسب
Proteins	بروتين
Protonate	مبرتن
Protonation	برتنة، إضافة بروتون
Proximity	تقارب، متاخمة
Proximity alignment	اصطفاف تقاربي
Pseseudo gap	شبه فجوة
Pseudocrystalline	شبه بلّوري
Pulsed laser deposition-PLD	ترسب بالليزر النبض
Pulsed laser vaporization- PLV	تبخير بالليزر النبضي
Pyramidal pits	حفر هرمية
Pyrolysis	انحلال حراري
Pyrolytic	تحلل حراري
Quad-psds	متحسس للكشف عن الموقع رباعية
Quadrant (quadrants)	ربعية (ربعيات)
Quadratic	تربيعية، درجة ثانية
Quadratic growth	نمو تربيعي
Quadrupole mass spectrometer - QMS	مقياس الطيف الكتلي الرباعي الأقطاب
Quadrupole symmetry	تناضر رباعي
Quality factor	عامل الجودة
Quantum algorithms	خوارزميات كمومية
Quantum bell	جرس كمومي
Quantum bits	بيتات كمومية

Quantum computation	حوسبة كمومية
Quantum confinement	حصر كمومي
Quantum dot	نقطة كمومية
Quantum dot composite-QDC	مركب نقطة الكم
Quantum dot infrared photodetector - QDIP	محس ضوئي للأشعة تحت الحمراء نقطة كمومية
Quantum entanglement	تشابك كمي
Quantum mechanical effect	تأثير كموم ميكانيكي
Quantum states	حالات كمومية
Quasi-discrete	شبه منفصلة
Quasiparticle	شبه جسيم
Quaternary	رُباع
Quenching	إخماد، تبريد سريع
Quiescent point	نقطة ساكنة
Quiescent state	حالة السكون (ساكنة)
Radiative decay	انحلال إشعاعي
Radioactive	فاعلية إشعاعية
Radius of gyration	نصف قطر الحركة التدويمية
Raman shift	إزاحة رامان
Raman spectroscopy	مطيافية رامان
Random access memory-RAM	ذاكرة النفاذ (أو الوصول) العشوائي
Rapid reversal	سريعة انقلاب
Rare earth	أرضية نادرة
Reactive ion etching - RIE	تنميش بالأيون المتفاعل
Realizations	تحقيقات
Reciprocal	متبادل
Recombination	إعادة الاتحاد
Recombine	أعاد الاتحاد
Reconfigurable	قابلية إعادة التشكيل
Recover	يستعيد

Recovered	مستعاد
Rectification ratio	نسبة تقويم
Redox	أكسدة وإرجاع
Red-shift	إزاحة الأحمر
Reduction	اختزال
Reduction factor	عامل التخفيض
Reflectivity	انعكاسية
Refluxing	تكثف راجع
Region chemistry	ناحية ـ كيمياء
Relaxation rates	معدلات إسترخاء
Relaxation time	زمن الاسترخاء
Repair	ترميم، تصليح
Reprecipitation	إعادة ترسيب
Reptation model	نموذج ثعباني
Residual	متبقٍ
Resilient	رَجوُعيّ، مرونة
Resin	راتينج
Resist	مادة ممانعة (واقية)
Resistivity	مقاوميّة، مقاومة نوعية
Resolution	استبانة، ميْز
Resonator	مرنان
Responsive phases	أطوار استجابية
Rest position	موقع سكوني
Restoring force	قوة الاستعادة
RET	تكنولوجيا تحسين الاستبانة
Retrograde-doped	مشابة تقهقرةً
Reverse bias	تحيز معاكس
Reversible	عكوسة
Rhodopsin	رودوبسين
Ribosomes	ريبوزومات

Ridges	أحياد
Rigid	قاسية
Rigidity	صلابة
Rule of thumb	قاعدة قائمة على الممارسة أو الخبرة، قياس تقريبي
Sacrificial	قربانية، ذوابة
Salt bridge junction	وصلة جسر مالحة
Sampling time constant	ثابت الزمن الاعتياني
Saturation magnetization	تمغنط إشباعي
Scaffold	سقالة
Scalar	عددي
Scale - up	تحجيم
Scaling	تحجيم
Scanned-probe	مجس ماسح
Scannig tunneling microscopy - STM	مجهرية نفقية الماسحة
Scanning electron microscopy - SEM	مجهرية المسح إلكترونية
Scanning force microscope SFM	مجهر القوة المسحي
Scanning probe lithography	ليثوغرافيا المجس الماسح
Scanning probe microscope- SPM	مجهر المجس الماسح
Scanning tunneling	ماسح نفقي
Scanning tunneling microscope-STM	مجهر المسح النفقي
Scanning tunneling spectroscopy STS	مطيافية المسح النفقي
Scattered	متبعثر
Scattering	تبعثر، استطارة
Scrolls	لفائف
Second harmonic generation - SHG	توليد توفيقي ثاني
Seed layer	طبقة بذرية
Segmented	قطعي
Segmented polymers	بوليمرات مقطعة
Self-assembly	تجميع ذاتي
Self-Assemled Monolayers (SAMS)	تجميع ذاتي لطبقات أحادية

Self-organization	تنظيم ذاتي
Semi log	نصف لوغاريتمي
Semiconductor	نصف موصل
Semiconductor optical Amplifiers-SOA	مضخمات بصرية نصف موصلة
Sensing	تحسس
Sensor	مستشعر، مُحسّ
Separation by Implantation of oxygen -SIMOX	فصل بزرع الأكسجين
Separation of variables	فصل المتغيرات
Sequential tunneling	نفقية تتابعية
Serif	ذنابة : خط يُنهي به أعلى الحرف
Settling time	زمن لازم للاستقرار
Setup	إعداد
Shaded	مظلل
Shadow evaporation techniques	تقانيات ظل التبخير
Shallow hydrogenic Impurity	شائبة هيدروجينية ضحلة
Shear fields	مجالات القص
Shear force	قوة القص
Sheet	صفيحة
Shell	قوقعة
Shielding	تدريع
Shunting resistance	مقاومة القصر
Sign	علامة
Silane - oxide	أكسيد ـ سيلان
Silicon on insulator- SOI	سليكون فوق عازلٍ
Simultaneous	متواقت
Single	انفرادي، وحيد
Single Buried sacrificial layer	طبقة وحيدة قربانية مطمورة
Single electron charging effects	تأثيرات شحن الإلكترون المنفرد
Single electron transistors-SET	ترانزستورات الإلكترون المنفرد

Single wall carbon nanotubes-SWNTS	أنابيب الكربون النانوية الأحادية الجدار
Single-degenerate	مُنحل ـ انفرادي
Singularities	تميُّزات، تفردات
Sinusoidal driving force	قوة حافزة جيبية
Site-directed mutagenesis	تطفير موقع ـ موجه
Size-exclusion	استبعاد الحجم
Small scale integration SSI	مقياس تكامل صغير
Sol gel	صول هلامي (صول ـ جل)
Solubility	قابلية الذوبان
Solvated	متذاوب
Solvation	انذيابية
Solvation forces	قوى التذاوب
Sonication	صوتنة
Sophisticated	متنوقة
Source	مصدر
Spacer	فاصل، مباعد
Sparkling	تألق
Spectroscopic gap	فجوة مطيافية
Spectroscopy	مطيافية
Specular layers	طبقات مرآتية
Spherical harmonics	توافقيات كروية
Spin	غزل، دومي، دوامات، غزول
Spin angular momentum	زخم زاوي دومي
Spin casti	صب دومي، صب غزلي
Spin flip	انقلاب التدويم
Spin momentum	زخم تدويمي، (غزلي)
Spin valve	صمام التدويم
Spin-polarized	تدويم ـ مستقطب
Spintronic	إلكترونيات دوامة، غزلترونيك
Spontaneous	تلقائي، عفوي

Sputtering	رشرشة، ترذيذ
Stack	كومة
Standard	معياري
Standard deviation	انحراف معياري
Standby	احتياطي
Standing waves	موجات متوقفة، موجات موقوفة
State	حالة
State - filling	حالة ـ ملء
State-of-the-art instruments	أجهزة ذات التكنولوجيا العالية
Static	ساكن
Steady-state	حالة الاستقرار
Stealth liposomes	ليبوزومات انسلالية
Steep subthreshold slope	ميل انحداري دون العتبة
Stencil	روسم
Step motor	محرك ذو خطوات
Steric forces	قوى ترتيب الذرات
Steric hindrance	عائق حيزي، عائق فراغي
Stiction	احتكاك سكوني
Stiffer	اكتزاز
Stiffness	كزازة
Stimuli	حافزات
Stochastic	عشوائية
Stochastic effect	تأثير عشوائي
Stochastic motion	حركة عشوائية
Stocks shift	انزياح ستوكس
Stoichiometric number	عدد التكافؤ
Stoichiometry	قياس الاتحاد العنصري
Stop band	فجوة صادة
Strain	انفعال
Strain energy	طاقة انفعال

Strain profile	انفعال جانبي
Stray fields	مجالات شاردة
Streaming potential	كمون دفقي
Stress	إجهاد
Stress relaxation	إجهاد الاسترخاء
Stress-concentrators	مركزات الإجهاد
Stretching beam	عارضة ممتدة
String of bits	قافلة من بيتات
Stringent	حازم، متشدد
Stringer	صارمة
Stripe height	ارتفاع الشريط
Stripping	تقشير
Structure	بنية، تركيب
Sublimated	تسمّي
Submicron	دون ميكروية
Substrate	ركيزة، مادة أساس
Subthreshold	دون العتبة
Subunits	وحدات فرعية
Sulfonated polysterene - SPS	بوليسترين مسلفن
Superconducting quantum interference device (squid)	جهاز تداخل كمومي فائق التوصيل
Superconductivity	موصلية فائقة
Supercurrent	تيار فائق
Superhalo implant	زرع فوق هالة
Superlattice	شعرية فائقة
Superparamagnetisn	بارامغنطيسية فائقة، المغنطيسية المؤقتة الفائقة
Superposition	تراكب (تراكبات)
Support structure	بنية الدعم
Supramolecular	فوق الجزيئية
Surface evanescent waves	موجات زائلة سريعاً عند السطح

Surface micromachining	تشغيل مكني ميكروي سطحي
Surface tension	توتر سطحي
Surfactant	عامل التوتر السطحي
Susceptibility	متأثِّرية، طواعية، حساسية
Suspensions	معلقات
Swap	مقايضة
Switch	مبدال، مفتاح
Switching time	زمن التبديل
Symmetry	تماثل
Synchrotron	سنكروترون (مسرع تزامني)
Synthetic antiferromagnetic-SAF	تركيبي مضاد المغنطيسية
Synthetic mimics	محاكاة تركيبية
Synthons	لبنات منفصلة
Systems on a chip-SOC	أنظمة على الرقاقة
Tags	واسمات
Tangential flow	تدفق مماسي
Tapering	مستدق
Tapping mode operation	سيرورة وضعية النقر
Technic	تقنية
Technological platform	لوحة تقانية (تكنولوجية)
Technology	تقانة، تكنولوجية
Telecommunication	اتصالات عن بُعد
Template	قالب
Tensile stresses	توترات الإجهاد
Term	حدّ، تعبير
Ternary alloys	سبائك ثلاثية
Tetrahedron	رباعي الأوجه
Thermal desorption	مج حراري
Thermal hopping	قفز حراري
Thermal pixels	بيكسلات حرارية

Thermally-assisted recording	تسجيل بالحرارة المرافقة
Thermodynamic	ديناميكية حرارية
Thermoelastic	مرونة حرارية
Thermogravimetric	حرارية وزنية
Thermopiles	خلايا حرارية
Thermoplastic	قابلة للتلين بالحرارة، بلاستك حراري، لدائن حرارية
Thermopower	قدرة حرارية
Third order	رتبة ثالثة
Threshold	عتبة
Thresholding function	دالة عتبية
Throughput	انتاجية
Time - multiplexing	زمن ـ تقابلي متعدد
Tip	رأس
Titration	معايرة
To offset	موازنة
Tolerance	تفاوت، سماحية
Toluene	تولوين
Tone	نبرة، نغم
Top-down	قمة ـ أسفل
Torque	عزم التدوير
Torsional	انفتالي
Torsional paddle	زعنفة انفتالية
Track	مسلك
Trackwidth	عرض المسلك
Tractable	قابل للسحب
Transconductance	ما وراء الموصلية
Transduce	وتحويل
Transfer curve	منحنى محوَّل
Transient	عابر

Transient charges	شحنات عابرة
Transient charges	شحنات عابرة
Transition	انتقالية
Transition metals	معادن انتقالية
Transition point	نقطة الانتقال
Transition temperature	درجة حرارة التحول أو الانتقال
Transmission coefficient	معامل الانتقال، معامل النفاذية
Transmission electron microscope - TEM	مجهرية الانتقال الإلكتروني
Transmission spectrum	طيف الانتقال
Transmissivity	انتقالية، نفاذية
Transmittance	النفاذية
Transport	انتقالية
Traveling - wave dielectrophoresis - TWDEP	موجات موقوفة لثنائي الهجرة الكهربائية
Traveling waves	موجات متقدمة
Trigonal	ثلاثية التناظر
Trim	تشذيب تهذيب
Tripod	ترايبود (حامل ثلاثي)
Tritium	التريتيوم
Truncated	مبتور
Tubilin	تيوبيلين
Tunability	قابلية التوليف
Tunability	قابلية التوليف
Tunability spectra	قابلية توليف الأطياف
Tune	تنغيم، توليف
Tuning	توليف
Tunneling	نفقي
Tunneling magnetoresistance read heads	مقاوم مغنطيسي نفقي في الرؤوس القارئة
Tunneling spectroscopy	مطيافية نفقية

Turbidity	عكرة، عكورة
Uncertainty	عدم اليقين
Undercut	قص أسفلي
Uniform	موحد، منتظم
Uniformly	نسق موحد
Unitary	وحدية
Univalent	أحادي التكافؤ
Unoccupied	غير مأهول
Unoccupied molecular orbitals - LUMO's	مدارات جزيئية غير مأهولة
Unrolled	يبسط
Untangling	فك
Uptake	امتصاص
Vacuum sublimation	تسامٍ فراغي
Valence band-VB	نطاق التكافوء
Vapor phase deposition	ترسيب طور بخاري
Variable optical Attenuators-VOA	موهِنات بصرية متغيِّرة
Vector	متجه
Vertical cavity surface emitting lasers-VCSELS	ليزرات السطح الباعث للفجوة الشاقولية
Vertices	قمم
Vesicle encapsulators	مغلفات حويصلية
Vesicles	حويصلات
Vibration	تذبذب
Viral DNA	حمض نووي فيروسي
Virtual	افتراضي
Viscoelastic	مرونة لزجة
Viscous damping	تضاؤول لزج
Voids	فراغات
Volume fraction	جزء حجمي

Vortices (vortex)	دوامات (دوامة)
Wafer	رقاقة، وافر
Wavefunction	دالة موجية
Waveguide	دليل موجي
Wavelength division multiplexing-WDM	تقسيم الطول الموجي التقابلي المتعدد
Wavevector	متجه موجي
Weak inversion	انقلاب ضعيف
Weak phase object approximation WPOA	طور الجسم الضعيف التقريبي
Wear resistance	مقاومة البلى
Wet layer-WL	طبقة رطبة
Work function	دالة الشغل
Worm micelle	مذيل دودي
Write	كتابة، نقش
X-ray proximity	أشعة سينية قريبة
Yield strength	متانة المنتج
Yoke	مقرن
Zero-dimensional	بُعد صفري

فهـــــرس

ـ أ ـ

آليات التواء أوروان : 325

آلية انعكاس أندرييف : 454، 455

آلية التقريب الخشن : 138، 142، 143

آلية سكوتر : 258

أبخرة ميركابتوإيثانول : 646

الأبعادية : 183

الاتحاد الحالاتي للكيمياء البحتة والتطبيقية : 227

الأجسام المضادة : 830

الأجهزة الإلكترونية : 410

الأجهزة الإلكترونية الكمومية : 616

الأجهزة الميكرومائعية : 869

الأجهزة النانومائعية : 869، 873

أجهزة ديودات الانهيار الضوئية : 663

الأحماض الأمينية الأليفاتية : 830

اختزال بيرش : 274

إزاحة رامان : 269

إزاحة مغنطيسية محركة : 618

الاستبعاد الحجمي : 261

الاستبانة الفضائية : 34

الاسترخاء عبر حركة الانخلاعات : 612

الاسترخاء عبر حركة الحبيبات : 612

الاسترخاء عبر حركة العيوب النقطية : 612

الأسطح : 196

الأسلاك النانوية : 332

الأشعة السينية : 35، 50

الأشعة فوق البنفسجية البعيدة : 35

الإشيريشيا القولونية : 827

أغشية متعددة الطبقات للبولي فينيلين -p فاينيلين : 107، 108

الأغشية المسامية : 123

الإقحام 276

أقنعة انزياح الطور : 45، 47

الأقنعة الليثوغرافية النانوية : 125

الأقنية النانومائعية : 875

الأكسدة : 261

الأكسدة الكيميائية: 262
ألبومين المصل البقري: 837
الإلكترونات الحارة: 377
الإلكترونات المتحركة: 356
الإلكترونيات الجزيئية: 409
الإلكترونيات السبينية (التدويمية): 499
الإلكترونيات سبينية نصف ناقلة: 533، 534
الإلكترونيات المغنطيسية: 466
الإلكترونيات المنفردة: 439
إلكترونيات الـ DNA: 426
الإلكترونيات الميكروية: 345
الألياف البصرية: 662
الامتزاز: 279
الامتزاز السطحي: 276
الامتزاز الفيزيائي: 276
الامتزاز الكيميائي: 86، 96، 258، 630، 722
الامتصاص: 285
المج الحراري: 279
أنابيب مقومة: 197
الأنابيب الممزقة جزئياً: 232
الأنابيب النانوية: 187، 191، 194، 250، 283، 285، 286، 288، 289، 291-294، 410
الأنابيب النانوية BN متعددة الجدران: 234
الأنابيب النانوية التركيبية: 197
أنابيب نانوية ذات قطر أحادي التشتيت: 231
الأنابيب النانوية المبعثرة: 291
الأنابيب النانوية المكتلة: 233
الأنابيب الكربون النانوية: 189، 227-229، 236، 244، 251، 265، 273، 274، 276، 278، 296، 398
الأنابيب الكربون النانوية أحادية الجدار: 229-231، 233-235، 237، 238، 240، 248، 256، 257، 262، 281
الأنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران: 229، 233، 256، 257، 279، 281، 295
الأنابيب غير الكيراليتية: 231
الأنابيب الكيراليتية: 231، 245
الأنابيب المفلورة: 275
الانتقال التدويمي: 466
الانتقالية 171
الانحلال الحراري: 208
انزياح نايت: 494
أنصاف الموصلات: 355، 358
الأنظمة الانسحابية الطبيعية: 838
الأنظمة البصرية الإلكترونية: 661
أنظمة التحليل الكامل الميكروي: 854

أنظمة التعبير الجرثومية: 817
أنظمة الجزيئات الماكروية: 84
أنظمة حزمة غاوسية: 53
الأنظمة الغروية: 629
الأنظمة الكهروميكانيكية - الميكروية: 814، 815
الأنظمة الكهروميكانيكية - الميكروية - البصرية: 627
الأنظمة الكهروميكانيكية النانوية: 589-591، 608، 625، 814
أنظمة الليثوغرافيا: 66
أنظمة مطياف كتلي أيوني ثانوي: 69
الانعكاسية: 171
الانفصام الناجم عن المبادلة: 502
الانفعال المرن: 362
انقلاب التدويم: 504
الانكسار البصري الثنائي: 42
أنماط التنفس الشعاعي: 246
الأنماط الصوتية: 245
الأنماط الضوئية: 245
أنماط مزدوجة الانحلال: 246
أوبالات: 760
أوبالات العكسية: 765
أوبرون اللّك: 829
أوساوا، إي.: 228
أوليغونيوكليوتايدات: 113، 114
إيجيما، سوميو: 229
إيفوي، ستيفان: 589

- ب -

البتات الكمومية: 485، 488
بداية الانعكاس: 365
البروتينات: 203
البصريات غير الخطية: 735
بعثرة جزيئات البوليمر: 111
بكمنسترفوليرين: 228
البلورات الطبقية بالحزمة الجزيئية: 328
البلورات الفوتونية: 749، 750، 760، 776
البلورات الفوتونية بواسطة التجميع الذاتي: 759
البلورات الفوتونية ذات الخواص القابلة للتوليف: 772
البلورات النانوية ذات الطبيعة أحادية التشتت: 308
بناء الكيوبت: 489
بنى الكربون المخرمة: 198
بنى النانونمائعية: 869
بنى نانوية نصف موصلة ذات نقطة كمومية: 663
بنية الكربون النانوية: 179
بنية قوقعة مفتوحة إلكترونية: 211

البنية النانوية : 195
البولي ديمثيل سيلوكزان : 72
البوليمر الكروي : 115
بوليمر ممزوج مع مواد ذات معاملات مرونة عالية : 72
البوليمرات الإسهامية : 116، 117
البوليمرات التركيبية : 719
البوليمرات الفولتضوئية : 727
البوليمرات المترافقة : 719
البوليمرزومات : 797، 799، 800
بوهر، نيلز : 352
بينّيغ، ج. : 135
البيوتين ـ ستربتافيدين : 652

ـ ت ـ

تأثير بورش : 60
التألق الضوئي : 305، 307
تبئير حزمة الأيونات ـ المحثة للترسيب : 62
التبخير بالليزر النبضي : 255
التبخير والترذيذ : 571
التبعثر فونون ـ إلكترون : 614
التبعثر فونون ـ فونون : 614
تبعية التردد الأساسي : 644
التجميع الذاتي : 81، 83
التجميع الذاتي أحادي الطبقة : 86، 87
التجميع الذاتي أحادي الطبقة على الذهب : 88، 90، 92
التجميع الذاتي للسيلوكسان : 722
التجميع الذاتي بالكهرباء الساكنة : 103
التجميع الذاتي المائي : 788
تحجيم أبعاد الترانزستور : 373
تحجيم الأبعاد المتناسب : 373
تحجيم عند مجال ثابت : 373
تحجيم المُحس : 557
التحجيم المعمَّم : 374
التحليل بالأوزون أو التلطيخ : 126
تحويل فورييه : 597
تخامد كولومب : 599
التخامد اللزج : 600
تخميد الغلاف الجوي : 609
التخصُّر المغنطيسي : 547
تخفيض الحاجز الناجم عن المصرف : 378
التخوية بالليزر : 253، 255
التداخل البصري : 638
التدفق الصفيحي : 262
التدفق المماسي : 262
التدويم : 489
التدويم النووي : 494
التذبذب : 244

التذرية بالليزر : 313
الترابط الهيدروجيني : 112، 116
الترايبود البسيط : 141
تردد الرنين : 643
التردد الزاوي السيكلوتروني : 511
ترسيب أبخرة طبقة ذرية كيميائياً : 389، 571، 574
ترسيب الأبخرة الكيميائية : 253، 313
ترسيب الأبخرة المعدنية العضوية كيميائياً : 389
ترسيب المادة على السطوح : 103
تركيب الفوليرين : 189
تركيز الحاملات الجوهري : 356
ترمينللو، ل. ج. : 301
ترانزستور MOS : 367
ترانزستور الإلكترون المنفرد : 616
ترانزستور ذي القناة القصيرة : 377
ترانزستور الرنين التدويمي : 397
ترانزستور القناة الطويلة : 367
ترانزستور مونسما : 536
ترانزستورات الإلكترون المنفرد : 424، 441، 461-464
ترانزستورات الـ MOSFET ذو البوابة المزدوجة : 391
ترانزستورات الـ MOSFET النانوية : 380
ترانزستورات الأنابيب الكربونية النانوية : 395
الترانزستورات البلاستيكية : 397
ترانزستورات البيموس : 348
ترانزستورات الثنائية القطبية : 349
الترانزستورات الجزيئية : 421
ترانزستورات السليكون على عازل : 384
ـ ترانزستورات السليكون على عازل منضب جزئياً : 385
ـ ترانزستورات السليكون على عازل منضب كلياً : 385
ترانزستورات السيموس : 348
ترانزستورات سيموس السليكون : 383، 384
ترانزستورات المفعول المجالي ذات أنابيب الكربون النانوية : 398
ترانزستورات المقاسات الميكروية : 345
ترانزستورات المقاسات النانوية : 345
ترانزستورات المفعول المجالي : 348
التسجيل بمساعدة الحرارة : 554
تشبع السرعة : 379
التشتت المرن النيوتروني : 265
التشغيل الميكروي : 570، 571، 574، 575، 577
ـ الترسيب : 571
ـ التنميش : 571

ـ الطباعة الضوئية: 571، 572
التشغيل النانوي: 590
تشكيلة التيار المعامد للمستوي: 513، 514
تشويه بييرلز: 242، 243
التصنيع الإلكتروني الميكروي: 577
التصنيع الجزيئي للأجسام: 227
التصوير الدوامي: 160
التصوير السطحي: 44
تطوير خوارزميات: 483
تفاعل بنغل ـ هيرش: 218
تفاعل بوليمراز متسلسل: 828
التفاعل الكهروستاتيكي: 112
تفاعل كولومب: 306
تفاعلات فان دير وولز: 87، 103، 290، 836
التفاعلات المتقلقلة حركياً: 83
التقارب البصري: 45
تقانة إعادة تجميع الـ DNA: 827
تقانة الإلكترونيات الميكروية: 347، 567
تقانة أنصاف موصلات الأكاسيد المعدنية: 348
تقانة الأقنعة: 35
تقانة تحسين الاستبانة: 43-45، 47
تقانة دارات السيموس: 579
تقانة الدارات المتكاملة المتخصصة: 578
تقانة السليكون على عازل: 383
تقانة الحواسيب: 409
تقانة الفصل بزرع الأكسجين: 384
تقانة قناع إستنسل: 56
تقانات التصنيع الميكروية: 126
تقانات التشغيل الميكروي التقليدية: 642
التقانات الليثوغرافية: 30، 31
التقانات الليثوغرافية الميكروية: 751
تقانات المجس الماسح: 75
تقسيم الطول الموجي: 662
تقنيات التبخير الظلي: 440، 461
تقنية انحناء العارضة: 629
تقنية الترسيب الزاوي الومّاض: 759
تقنية التصفيح: 732
تقنية التنمية البلورية بالحزمة الجزيئية: 512، 535
تقنية الحزمة الأيونية المبأّرة: 556
تقنية شطف – إنديوم: 671
تقنية لانغيور– بلودجت: 422
تقنية وصلة الكسر: 411، 412
تقيلية الحزمة الجزيئية: 665، 694
تقيلية الحزمة الكيميائية: 665
التقوس: 188

التقوس الجاوسي: 188، 192، 193
التقوس المكاني: 214
تكنولوجيا رقاقة نصف الموصل القائم علة متمم أكسيد المعدن: 636
التناضح الكهربائي: 860، 861، 878، 879
التنظيم الذاتي: 81
التنظيم الطور الميكروي: 121
تميزات فان هوف: 243، 270
التنميش الأيون النشط: 636
التنميش بالأيون المتفاعل: 126، 583، 775
التنميش بحزمة أيونية مساعد كميائياً: 757
التنميش التحتي: 591
التنميش اللامتناحي: 74
التنميط: 61
التنميط الليثوغراف الضوئي: 636
التوزيع الكيراليتي: 233، 268
توصيل أغشية LBL: 107
توضيع الأبخرة فيزيائياً: 328
توضيع الأبخرة كيميائياً: 329
توضيع الأبخرة المعدنية العضوية كيميائياً: 329
توضيع بالليزر النبضي: 329
التوضيع الكهربائي: 335، 508
توليد الطفرات الشريطي: 828
تيار جوزيفسون: 458
التيار النفقي: 415

ـ ث ـ

ثابت بلانك: 302، 303، 490
ثابت بولتزمان: 155، 249
ثابت العزل الكهربائي: 388
الثقوب: 197
الثنائيات الباعثة للضوء: 107
الثيولات الألكيلية: 649

ـ ج ـ

جاروهار، طوشار: 589
جامعة كارنيجي ميلون: 583
الجزئيات الرابطة: 91
جسر وتستون: 640
الجسيمات الأوليغوميرية: 111
جسيمات الذهب النانوية: 110
الجسيمات المطلية بالالكتروليت المتعدد: 111
جهاز الإسقاط الضوئي الرقمي: 569
جهاز التحسس: 137
جهاز تداخل كمومي فائق التوصيل: 137
جهاز هول: 137

- ح -

الحاسوب الكمومي: 485

حاملات الفلورة: 835

الحجز الكمومي: 301، 303، 304، 319

حركة الإلكترونات: 466

الحركة المائعية: 853

حركية التشابك: 233

حركية الهجرة الكهربائية: 864

الحركيات: 191، 192

الحساسية البارامغنطيسية: 295

الحساسية الكهربائية: 306

الحصر الكمومي: 661

الحفر الأيوني: 556

حقل التثبيت: 518

حلقة التغذية المرتدة: 146

الحمض النووي DNA: 113

الحمض النووي DNA الصبغي: 857

الحوسبة الكمومية: 483، 491، 499

حيود الأشعة السينية: 233

حيود فراونهوفر: 40

- خ -

خارطة الطريق الدولية لتقانة أنصاف الموصلات: 346، 380

خزن البيانات: 545

الخزْن المغنطيسي: 541

ـ رأس التسجيل (المنزلق): 542

ـ سواقات الخزْن المغنطيسي الصلبة: 541

خطوات بارخوسن: 510

خلية كنودسن: 314

خوارزمية دويتش جوسزا: 486

خوارزمية غروفر (1997): 485

خوارزميات الحوسبة الكمومية: 484، 487

- د -

داتسكوس، ب. ج.: 625

دالة انتقال التضمين: 44

دالة الشغل للعينة: 153، 287، 363

الدالة العتبية: 32

دالة فيرمي: 360

الدالة الموجية: 180، 183

دريكسلر، ك. إريك: 227

دقة الاصطفاف: 63

دورن، هاري س.: 203

دوشامب، جيمس س.: 203

دينيسون، أ. ب.: 301

دينيغار، ليمر: 308

دارات فائقة التكامل: 349

دارات متكاملة منخفضة التكامل: 349

الدارات المتوسطة التكامل: 349
دورة أندرييف: 454
ديشر، دنيّس إ.: 787
الديودات الباعثة للضوء: 719، 721
دي فِنترا، ماسيمليانو: 409
ديوملنغ، مارتين: 589

ـ ذ ـ

الذاكرة المغنطيسية: 517
ذاكرات النفاذ العشوائي الديناميكية: 346، 374، 381، 464
ذاكرات النفاذ العشوائي ذات المقاومة المغنطيسية: 530، 531
ذاكرات النفاذ العشوائي غير المتلاشية: 530
ذواكر ترانزستور الإلكترون المنفرد: 464، 465
الذواكر البصرية: 701

ـ ر ـ

رابطة الترابط: 210
رابطات سيلانول: 97
راتينج النوفالاك: 34
الرشرشة الأيونية: 321
الرشرشة الفيزيائية: 61
رشرشة المواد البادئة الجسيمة: 315
الرنين الإلكتروني الدومي: 263
الرنين المغناطيسي النووي: 263
رؤوس القراءة ذات صمام التدويم: 517
رؤوس القراءة ذات المقاومة المغنطيسية النفقية: 526
روتيلو، فنسنت م.: 81
روهر، هـ.: 135
ريك، سمالي: 205

ـ ز ـ

زاوية التقارب: 40
الزخم الزاوي التدويمي: 501، 502
الزخم الزاوي المداري: 501
الزخم المغنطيسي التدويمي: 500
زرع الأيونات 307، 316، 321
زمرة آزوبنزين: 741
زفولاك، ميكائيل 409

ـ س ـ

سبيكة برم: 545، 546، 550
السحب الميكانيكي: 172
سرعة جرف الإلكترونات: 504
سرعة الصوت: 249
سرعة المعالجات الميكروية: 47
السلاسل الفقرية: 42
سلسلة الألكانوثيول: 87، 102
سلسلة الكربون ذات الترابط المزدوج: 190

سلوك الانفاذية المغنطيسية : 169
السليكون المشاب : 640
سماكة الأكسيد المكافئة : 389
سمالي، ريتشارد : 228
سميث، بريان دبليو : 227
السنتاز F_0F_1-ATP : 820، 823، 824
سيبنياك، م. ج. : 625
سيرورة أوجير : 672، 673
سيرورة الترذيذ : 517
سيرورة توضّع الأبخرة كيميائياً المنخفض الضغط : 636
سيرورة الشباك : 43
سيرورة السيموس : 578
سيرورة وضعية النقر : 165
السيطرة بالتغذية المرتدة : 138
السيطرة الشعاعية : 102

- ش -

الشائبة الهيدروجينية الضحلة : 493
شاشات البلورات السائلة : 569
شبكة بوليسيلوكسان : 97
شحن الإلكترون المنفرد : 440
شركة Analog Devices : 568، 578، 580
شركة Hewlett-Packard : 434
شركة Fairchild Semiconductor : 347
شركة IBM : 398
شركة Intel : 349، 578
شركة NEC : 229
شركة Texas Instruments : 347، 569
شعاع برغز : 325
شميدت، جاكوب : 813
شنهار، روي : 81

- ص -

صمام التدويم : 507، 521-523
صمام التدويم ذو المغنطيسية المضادة الصنعية : 519، 520
صمام التدويم القاعية : 518
صمام تدويم القمة : 518
صناعة الأقنعة : 37
صناعة الإلكترونيات الميكروية : 346
صناعة البنى الكمومية : 75
صناعة الدارات المتكاملة : 34
الصناعة الميكروإلكترونية : 27

- ض -

ضجيج باركهاوسن : 534
ضجيج القذف : 529
الضجيج الكمومي الجوهري : 590
الضجيج الميكانيكي : 168
ضغط الزرنيخ : 678، 679

ـ ط ـ

طاقة الانحناء: 190

طاقة الترابط: 196

طاقة التقوس: 194

طاقة جيبس الحرة: 630

الطاقويات: 188، 191

الطباعة بالإسقاط: 38، 39

الطباعة بالانتقال النانوي: 97

الطباعة بالتلامس الميكروي: 65، 71، 95

الطباعة بالتماس: 38

الطباعة بالمتاخمة: 38

طبقات أحادية ذاتية التجميع: 836

الطبقات الأحادية الواقية: 101

طبقات السليكون العضوي الأحادية: 96

طبقة الانعكاس: 365

طبقة ديباي: 858، 859

طبقة غزل ثنائية الانحلال: 681

طرائق لانجيور - بلودجيت: 330

طريقة نشر الموجة المستوية: 753، 763

طريقة تجميع النهج من أسفل إلى أعلى: 82

الطلي الكهربائي: 571

طور الجسم الضعيف التقريبي: 266

الطوبولوجيا: 184، 190

ـ ع ـ

عازل البوابة الكهربائي: 387

عامل التفاف السعة الحرارية: 249

عامل التخفيض: 412

عامل هاملتون: 302، 304

عبور الإلكترون المنفرد نفقياً: 439، 441، 446، 448، 451

عبور النفق الرنيني: 418، 428-430

عبور النفق المترابط: 428، 431

عبور النفق المتسلسل: 428، 431

عبور النفق المشترك: 451- 453

عداد كولتر: 876

عدد رينولدز المائعي المنخفض: 856

عزم التدوير: 605

العزم المغنطيسي: 502

عقبة كولومب: 443، 444، 447، 450

عملية انبعاث المجال: 286

عملية التبعثر: 269

عملية التشذيب: 556

عملية نقل «حجر ويلز»: 251

عمليات الترسيب للطور البخاري: 228، 768

العمق البؤري: 42

عملية التلدين: 209، 263

ـ غ ـ

الغرويات : 760

الغرويات العكسية : 766

الغرويات الكروية : 760، 761

غيتان، مايكل : 567

ـ ف ـ

فافارد، سايمون : 661

فان در شبيغل، جان : 345

فاينمان، ريتشارد : 227

فسيفساء الكيراليتي : 267

فصل الطور الميكروي : 121

فلاتي، ميكائيل : 483

الفلورة : 275، 727

الفلورة الرنينة : 835

الفلورة الضوئية : 877

الفلورية : 137

فليباز : 796

الفوتونات : 38

فولتية العتبة : 371

فولتية النطاق المسطح : 366

فولر، بوكمنستر : 206، 228

الفوليرينات : 189، 191، 203، 207، 217، 218، 224

الفوليرينات الداخلية : 219

الفوليرينات المعدنية : 220، 282

فوليرينات معدنية داخلية الأوجه : 220

الفوليرينات المقفلة : 222

فونتانا، روبرت أ. جونيور : 541

ـ ق ـ

قاعدة الخماسي المعزول : 210، 232

قاعدة يولر : 185

قانون مور : 27، 41، 82، 349، 551، 578

القرْن التبادلي : 512

القفز الحراري : 432

قواعد هند : 501

قوة لورنتس : 511

قوى التدافع الفراغي : 632

قوى التذاوب : 632

القوى التناضحية : 632

قوى التشتيت : 632

القوى الكهربائية : 632

القوس الكهربائي لكراتشمير هوفمان : 220

قياس الفولتية النبضية التفاضلية : 215

قياس موصلية الجزيئات : 416

ـ ك ـ

كاتودات ذات دالة الشغل : 724

كاتين، جوردان أ. : 541

كامّراتا، روبرت س. : 323

الكاشف الحساس عن الموقع : 166
كثافة الخزن السطحية : 544
كثافة فونون الحالات : 245
الكربون المتآصل : 228
الكربوهيدرات : 203
كروتو، هارولد : 228
كروتو، هاري : 205
كريات LBL الجوفاء : 111
كريسبي، فنسنت : 179
كفاءة صمام التدويم : 525
كمون الحصر : 677
الكمون الدفقي : 860
كمون فيرمي : 363
كمون كولومب : 179
كمون لينارد جونز : 162
الكمون النووي : 190
كمونات التجاذب الذري : 180-182
الكمونات الذرية : 189
كيرل، رايس - روبرت : 228
الكيمياء الميكانيكية : 424
الكينزين : 820-823

- ل -

لافريك، ن. ف. : 625
لزوِّي، ديفيد إي : 227
لو، جيا غرايس : 439
ليثوغرافيا إسقاط الأيونات : 70
ليثوغرافيا إسقاط حزمة إلكترونيات : 56-59
الليثوغرافيا بالأشعة السينية القريبة : 51
الليثوغرافيا بالأشعة فوق البنفسجية العميقة : 58
الليثوغرافيا بالأشعة فوق البنفسجية المتطرفة : 50، 51
ليثوغرافيا الحزمة الإلكترونية : 52، 53، 82
ليثوغرافيا حزمة الأيونات المركزة : 59-61
الليثوغرافيا الضوئية : 35، 775
الليثوغرافيا النانوية : 27، 28، 70
الليثوغرافيا النانوية بالقلم الغاطس : 75، 96
ليزرات براغ العاكسة الموزعة : 663
ليزرات السطح الباعث ذات الفجوة الشاقولية : 663
ليزرات فابري - بيرو : 663، 692
ليزرات النقطة الكمومية ذات الانبعاث الأحمر : 688
ليزرات النقطة الكمومية القابلة للتوليف توليفاً واسعاً : 691
ليزرات نقطة كمومية لانبعاث ~1.5 um : 689
ليزرات النقطة الكمومية للأشعة تحت الحمراء : 683
الليغندات : 252

- م -

المادة الممانعة : 28، 31، 34، 44

الماسح : 137

الماسح الكهروضغطي : 138

المائعية النانوية : 853

مبدأ استبعاد باولي : 152، 238، 353، 668

مبدأ التراكب الكمومي : 485

مبدال كاتينان : 422

المبدالات الجزيئية : 421

المخاريط النانوية : 191

مجاهر المجس الماسح : 135، 137، 138، 271، 308

المجسات الضوئية ذات النقاط الكمومية : 693

مجموعة إيغلر : 75

مجموعة بيتروف : 706

مجهر القوة الذرية : 136، 161، 314، 416، 570، 625

مجهر قوة المسح : 136، 161

مجهر القووة المغنطيسية : 169

مجهر ماسح نفقي : 135، 136، 149، 271، 308، 411، 415، 416، 454، 666

مجهر المسح الإلكتروني : 333، 414، 678

مجهر المسح الضوئي للحقل (المجال) القريب : 137، 169، 170

مجهر النفاذ الإلكتروني : 327

مجهر النفاذ الإلكتروني ذي المنطقة المضيئة : 335

مجهرية انتقال الإلكترون : 119، 265، 308، 666

مجهرية الانتقال الإلكتروني المبرد : 793

المجهرية البصرية : 833

مجهرية تباين التداخل التفاضلي : 834

مجهرية تباين الطور : 793

مجهرية مسح السعة : 169

المحاكاة التركيبية : 788

المحايدة الكهربائية : 860

محرك القصور الذاتي : 144

محركات الجزيئية الحيوية : 813

محس حيوي مضخم قوة : 650

المحس الضوئي للأشعة تحت الحمراء من نمط البئر الكمومي : 693، 696، 698

محسات ذات التيار المعامد للمستوي : 559

محسّات صمام التدويم : 524

المحسات الميكروميكانيكية : 625، 641

محلول التظهير : 28

محور التدويم : 492

مختبرات ساندیا الوطنية : 580
مدار هوكول الجزيئي : 213
المدارات الجزيئية المأهولة : 213، 237، 417، 418، 420
المدارات الجزيئية غير المأهولة : 213، 215، 237، 417، 418، 420
المذيلات الدودية : 790، 801
مرشحات مثلمة بصرية : 754
مركبات الجسيمات النانوية : 334
المركبات النانوية : 323، 324، 331، 332، 339
المركبات النانوية الخيطية : 332، 333
المركبات النانوية ثلاثية الأبعاد : 112
المرونة : 250
المسامات ذات المقياس النانوي : 875
مستخرج الرافعة البصرية : 630
مستوى فيرمي : 237، 238، 277، 361، 363، 418
مسحوق الحيود بالأشعة السينية : 265
مشروع الجينوم البشري : 854
مصباح قوسي زئبقي : 41
مضخة الإلكترونات : 464
المضخم الليفي المشاب بالإربيوم : 663
المضخمات البصرية نصف الموصلة : 663، 691
مطياف الكتلة الرباعي الأقطاب : 677
مطيافية رامان : 247، 269
مطيافية الارتباط الفَلْوري : 878
مطيافية الانبعاث الضوئي : 153
المطيافية النفقية : 153
المعادن الانتقالية : 501
معادلة الحيود لبراغ : 764
معادلة ستونيس : 645
معادلة شاتلوورث : 645
معادلة شرودنجر : 301، 304
معادلة فاولر ـ نوردهايم : 286
معادلة نافيير ـ ستوكس : 609، 856
معامل مفعول الجسم : 369
معدل الدليل الموجي : 736
معقدات تركيب ضوئي : 844
معيار رايلي : 40
المغنطيسية المتشبّعة : 547
مفعول أهارونوف ـ بوهم : 440
مفعول كوندو : 428
مفعول هُل : 511
مقاربة كورّينغا ـ كوهن ـ روستوكر : 753
المقاربة المغنطيسية الحركية : 592
مقاومة التماس : 417
المقاومة الضغطية : 638، 640
المقاومة المغنطيسية : 500

المقاومة المغنطيسية الجبارة: 508، 509
المقاومة المغنطيسية الحديدية: 500
المقاومة المغنطيسية العملاقة: 330، 506، 512–514، 544، 549
المقاومة المغنطيسية القذفية: 508، 532
المقاومة المغنطيسية اللامتناحية: 505، 506، 549
المقاومة المغنطيسية النفقية: 507، 527
المقاومة المغنطيسية الهائلة: 510، 533
مقترح شور: 484
المقياس النانوي: 179
الممانعة: 444
المنغنايتات: 509
منطقة الانعكاس الضعيف: 372
منطقة بريلوين: 240– 242، 753
المنظومات الإلكتروميكانيكية الميكروية: 567
المنظومات التكاملية: 567، 569
المواد المحللة ذات الطور السائل: 649
المواد النانوية: 203
موجات التلاشي: 170
مور، جوردون: 578
الموصلية الفائقة: 156
الموصلية المحيزة المنخفضة: 158
الموصلية المُسْتكممة: 417، 419
مونتيماغنو، كارلو: 813
ميلنبرغ، روبرت بليو: 301
الميوزين: 820، 821

- ن -

الناقلية المغنطيسية: 527
نسبة الوجاهة: 232، 283
نضوج أوستوالد: 310، 318، 319
النطاقات الإلكترونية: 181
نظام الإلكترون البصري: 57
نظام الإلكترون المكوكي: 641
نظام التحليل الكامل الميكروي: 853
نظام التحليل الكيميائي المشغّل ميكروياً: 854
نظرية دروده في النقل: 503
نظرية القياس الكمومي: 486
نغ، ك ـ دبليو: 135
النفاذية: 137
النفقية: 149
نقاط الانحلال: 457
النقاط الكمومية: 301
النقش النانوي: 73
نقل زخم التدويم: 526
النمو التقيُّلي: 307، 313
النمو التقيُّلي كهروكيميائياً: 313
نمو غوسترانسكي ـ كرانستانوف: 661، 665، 675

نموذج أولر ـ برونلي للعارضات : 592، 596

نموذج فالت ـ فرت : 515، 516

نموذج مت ذو التيار الثنائي في النقل المغنطيسي : 504

نهج السيموس : 581

نهج البوليمر ـ الموسط : 116

النواتئ : 168

النواتئ ذات الجساءة المنخفضة : 634

نورستين، تايلر ر. : 81

نوفازومات : 803

ـ هـ ـ

هاريوت، ل. ر. : 27

هان، جونغيون : 853

هايزنبرغ، هاملتوني : 490

هاينونِن، أولِّه : 499

هجرة العزل الكهربائي : 843

هجرة العزل الكهربائي بتأثير الموجات المتقدمة : 843

الهجرة الكهربائية : 411، 413، 432

الهلام : 868

هندسة الترابط التساهمي للكربون الجرافيتي : 179

هندسة الكربون : 179

هوب ـ ويك، لويزا ج. : 301

هول، ر. : 27

الهيدروكربونات العطرية : 208

هيفلين، ج. ر. : 719

ـ و ـ

وايلز، بيتر : 229

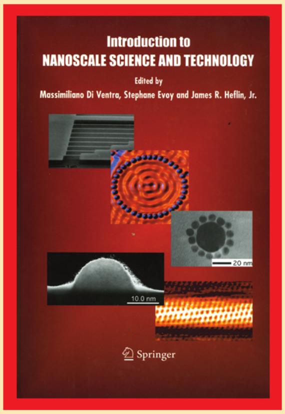
وحدات بناء نانوسكوبية : 103

وسائط الخزن : 553

الوصلة النفقية المزدوجة : 440

وضعية النقر : 165

مدخل
إلى علم النانويات وتقاناتها(*)



(*) الكتاب الثالث من النانو

سلسلة كتب التقنيات الإستراتيجية والمتقدّمة

1. المياه
2. البترول والغاز
3. البتروكيمياء
4. النانو
5. التقنية الحيوية
6. تقنية المعلومات
7. الإلكترونيات والاتصالات والضوئيات
8. الفضاء والطيران
9. الطاقة
10. المواد المتقدمة
11. البيئة

السلسلة: تضم هذه السلسلة ترجمة لأحدث الكتب عن التقنيات التي يحتاج إليها الوطن العربي في البحث والتطوير ونقل المعرفة إلى القارئ العربي.

الكتاب: يمثل هذا الكتاب مدخلاً إلى علم النانويات وتقاناتها، وهو حقل لا يزال حديثاً وواعداً، ويضم بين دفتيهِ مدى واسعاً من فروع المعرفة كالفيزياء والبايولوجيا والهندسة الكهربائية والهندسة الكيميائية، وعلم المواد، ويخطو بخطى متسارعة في حقول أخرى مثل الإلكترونيات الجزيئية، والمحركات الحيوية الجزيئية التركيبية، وسيرورات التجميع الذاتي المعتمدة على الـ DNA، والتحكم بالذرات المنفردة.

يوفر الكتاب مقدمة شاملة وضعت خصيصاً لطلاب المراحل الجامعية المنتهية والدراسات العليا في المجالات المعرفية المنوه عنها أعلاه. كما أنه معيناً ثرّاً للأكاديمين، والصناعيين، والباحثين وهو ينطوي على ثلاثة وعشرين فصلاً تندرج في سبعة أجزاء. وفي نهاية كل فصل وضعت أمثلة ومراجع لتشجيع الطلبة على التوسع في مواضيع الكتاب.

المؤلفون: **ماسيمليانو دي فنترا:** أستاذ الفيزياء في جامعة كاليفورنيا، سان دياغو، كاليفورنيا

ستيفان إيفوي: أستاذ هندسة الأنظمة الكهربائية في جامعة بنسلفانيا، فيلادلفيا.

جيمس ر. هفلين: أستاذ الفيزياء، معهد فيرجينيا للبوليتكنيك، بلاكسبرغ، فرجينيا.

المترجمون: **د. محمد عبد الستار الشيخلي:** أستاذ الفيزياء الحيوية الإشعاعية عميد سابق لكلية العلوم، جامعة بغداد، وعميد كلية العلوم ونظم المعلوماتية، جامعة الحريري الكندية - لبنان.

د. حاتم النجدي: أستاذ في الجامعات السورية متخصص بالإلكترونيات والاتصالات ويهتم بالترجمة العلمية من الإنجليزية إلى العربية.

د. يمن الأتاسي: باحثة في الكيمياء وعلوم المواد، وأستاذة الكيمياء في المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا في دمشق.

د. إبراهيم رشيدي: إجازة في الفيزياء- فرنسا، مدرس في كلية العلوم - الجامعة اللبنانية.

مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية KACST

المنظمة العربية للترجمة

الثمن: 80 دولاراً
أو ما يعادلها

ISBN 978-9953-82-484-0
9 789953 824840